



Optique non linéaire quadratique et cubique des nanoparticules d'or uniques

Emeric Bergmann

► To cite this version:

Emeric Bergmann. Optique non linéaire quadratique et cubique des nanoparticules d'or uniques. Optique [physics.optics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10291 . tel-01325640

HAL Id: tel-01325640

<https://theses.hal.science/tel-01325640>

Submitted on 2 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 291

Année 2015

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET ASTROPHYSIQUE DE LYON

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 03 Décembre 2015

par

M. BERGMANN Emeric

OPTIQUE NON LINEAIRE QUADRATIQUE ET CUBIQUE DES
NANOPARTICULES D'OR UNIQUES.

Directeur de thèse : M. BREVET Pierre-François

JURY : M. BELLESSA Joël, Président
 M. BOULANGER Benoit
 M. BREVET Pierre-François, Directeur de thèse
 M. LE DANTEC Ronan, Rapporteur
 M. MARTIN Olivier
 M. WENGER Jérôme, Rapporteur

A ma famille, mes amis

A la mémoire de mes grands-parents

Remerciements

Je commencerai par le commencement de cette aventure, c'est-à-dire en remerciant Mme Sylvie Flores et M. Emmanuel Cottancin qui m'ont guidé vers le groupe ONLI.

Je remercie les membres de mon jury: M. Joël Bellessa, M. Jérôme Wenger, M. Ronan Le Dantec, M. Olivier Martin et M. Benoît Boulanger. Je tiens à remercier aussi ici M. Benoît Boulanger pour l'organisation de la première école internationale d'optique non linéaire qui s'est déroulée aux Houches en 2015 et qui avec l'aide de Patricia Segonds et Robert W. Boyd, a été une grande réussite et un moment inoubliable.

Je souhaite remercier mon directeur de thèse, le Professeur Pierre-François Brevet pour son accueil, sa gentillesse, et pour reprendre les termes d'un ancien thésard qui sonnent particulièrement juste, pour sa grande humanité.

Je remercie le reste de l'équipe ONLI avec une pensée toute particulière pour Emmanuel Bénichou qui m'a tout appris sur les montages optiques, Oriane Bonhomme pour sa bonne humeur, l'aide et le soutien moral qu'elle m'a apportés. Je remercie également Cédric Ray pour sa sympathie, ses bons conseils ainsi que Guillaume Révillod et les stagiaires que j'ai pu encadrer : Jérémy Riporto, Bruno, Ma Rui. J'en profite également pour faire un petit salut aux autres stagiaires que j'ai croisés plus rapidement au centre Nanoptec Émilie, Maryne, Albert, Youcef et tous les autres... Je pense également à Christophe Moulin qui assure le bon fonctionnement du Centre. Enfin, je terminerai également ce paragraphe en remerciant les doctorants du groupe : Anthony, Aurélie et Naima avec qui se construit notre futur scientifique et personnel.

Je remercie l'intégralité des membres du personnel de l'Institut Lumière Matière ILM et plus particulièrement : Sad, Fransico, Xavier, Ciro, Delphine, Véronique, Dominique, Jacques ainsi que Clément.

Je remercie les personnes avec qui j'ai pu interagir dans le cadre de l'enseignement. Corinne Augier, Jean-Michel Benoit, Emmanuel Bénichou notamment pour leur investissement envers les étudiants et pour les enseignements de qualités qu'ils dispensent. Je remercie Mme Sonia Fleck, ancienne directrice du Département de physique de l'UCBL et Philippe Odier ex-directeur de la préparation à l'agrégation de l'École Normale Supérieure de Lyon, pour m'avoir fait confiance et permis de dispenser des cours dans leur département. Je souhaite aussi remercier tous les enseignants/doctorants que j'ai côtoyés pendant mon service de monitorat, que ce soit à l'École Normale Supérieure ou à l'Université Claude Bernard.

Je remercie également mes enseignants du collège et du lycée Saint Jean-Baptiste de la Salle qui m'ont suffisamment armé pour les études supérieures m'amenant jusqu'à cette thèse.

Je tiens également à remercier mes collègues et amis de l'Université et plus particulièrement : Guillaume Lheureux, Clément Mancuso, Bertrand Firpo (mon jeune padawane à l'agrégation de physique) et Xavier Fabian que je connais maintenant depuis 5 ou 6 ans. Merci pour ces excellents repas le midi et ces excellentes soirées.

Un gros merci à Morgane avec qui j'adore discuter de tout et de rien autour d'un bon café. Merci d'avoir été là pendant ces 5 années, c'était vraiment cool !

Je tiens enfin à remercier ma famille, en particulier ma mère qui s'est démenée depuis que nous sommes tout petits ma sœur et moi, cette thèse est aussi la tienne. Je remercie également mon oncle Hervé et ma tante Huguette. Ma sœur et Pipo, promis on va se la faire cette soirée sushi ! À mon cousin avec qui j'ai fait les 400 coups. J'ai également une forte pensée pour mes grands-parents. Je les remercie énormément pour tout ce qu'ils ont fait depuis que je suis petit. Je pense à mon grand-père Gustave, ma grand-mère Marie-Madeleine, mon grand-oncle Maurice Priolet, et ma grande tante Gabrielle Gauthier. Merci à tous les autres également Christian, Joëlle, Annette, René et mon Père. Merci à tous d'avoir toujours été là quand j'en avais besoin, merci pour cette belle famille.

Merci également à Seb, Carole et Mathys

Enfin je souhaiterais remercier Anais. Je la remercie de son soutien, sa gentillesse et sa patience. Merci également à ma belle famille qui m'accueille régulièrement à bras ouverts autour d'un bon repas.

Tables des matières

Remerciements	5
Tables des matières	9
Chapitre 1 : Contexte général	13
Bibliographie	19
Chapitre 2 : Introduction à la microscopie en champ lointain.....	21
I - Introduction	21
II - Dispositifs expérimentaux.....	22
1. Microscope Confocal Non Linéaire en rétro réflexion.....	22
2. Microscopie en transmission	34
III - Du faisceau Gaussien à la théorie des champs focalisés	36
IV - Régime des faisceaux très focalisés.	42
Bibliographie	46
Chapitre 3 : Effet du substrat sur la réponse de deuxième harmonique (SHG) d'une nanoparticule unique	48
I - Introduction	48
II - Réponse HRS de nanoparticules : de la réponse d'ensemble à la nanoparticule unique	49
III - Génération de deuxième harmonique d'une nanoparticule unique	58
1. Origine des sources de champs non linéaires dans une nanoparticule métallique centrosymétrique éclairée dans le régime des faisceaux focalisés.....	59
2. Au-delà de l'approximation dipolaire : prise en compte des effets de gradient de champs	61
3. Microscopie de nanoparticules uniques d'or déposées sur substrat	64
IV - SHG de microparticules nanostructurées : Particule Janus.....	81
V - Conclusions	92
Bibliographie	93
Chapitre 4 : Effet Kerr de nanoparticules déposées sur substrat	100
I - Introduction aux effets Kerr optiques et aux processus paramétriques d'ordres trois.	100
II - Origines des effets non linéaires d'ordre trois pour des nanoparticules d'or...106	

III - Effets non linéaires d'ordre trois de nanoparticules uniques d'or déposées sur un substrat.....	110
1. Expériences et analyses numériques	110
2. Effets Kerr optique de nanoparticules de 80 nm de diamètre déposées sur substrat	114
3. Étude en taille des réponses non linéaires d'ordre 3.....	120
4. Calcul des coefficients de réfraction et d'absorption non linéaires	128
IV - Théorie de Mie et effets Kerr : simulation de la réponse non linéaire cubique d'une nanoparticule	130
1. Réponse d'une sphère située dans le plan focal d'un faisceau laser incident très focalisé.....	131
2. Théorie sur l'effet Kerr d'une nanoparticule unique	132
3. Théorie de Mie étendue aux effets Kerr	141
V - Vers l'étude de l'influence de la forme sur les effets non linéaires Kerr optique : le cas du cube.....	143
VI - Application de l'effet Kerr de nanoparticules uniques à la bistabilité optique	147
VII - Conclusions	151
Bibliographie	152
Chapitre 5 : Génération de deuxième harmonique de réseaux : Traitement statistique.....	160
I - Introduction	160
II - Réseau de plots d'or espacés	162
1. Étude statistique de la réponse d'un réseau espacé.....	167
2. Modélisation de la réponse SHG des nanoplots d'un réseau	172
III - Réseau serré de plots d'or	174
1. Étude de l'intensité de la réponse SHG d'un réseau de nanostructures resserrées.....	176
2. Étude statistique de la distribution polaire d'un réseau serré.....	179
IV - Extension de cette technique, vers de la microscopie non linéaire super-résolue	182
V - Conclusions.....	184
Bibliographie	186
Chapitre 6 : Conclusions et perspectives.....	191
I - Conclusions générales	191

II - Perspectives : Vers l'étude de structures exotiques.....	193
1. Dimères	194
2. Trimères.....	197
Table des Figures.....	206
Table des Tableaux	212

Chapitre 1 : Contexte général

L'optique non linéaire est apparue expérimentalement en 1961 avec l'expérience de Franken et coll. [1] qui ont pour la première fois réalisé l'observation directe d'un processus de génération de deuxième harmonique à l'aide d'un cristal de quartz. Cette expérience marque le début de l'optique non linéaire, à peine un an après la découverte du laser. L'arrivée récente des lasers impulsionnels permet de nos jours d'avoir accès à des puissances crêtes optiques très importantes permettant d'aller au-delà des théories linéaires de la réponse. Ainsi, la polarisation totale d'un milieu matériel due à l'excitation par un champ optique intense s'écrit [2] :

$$P = \epsilon_0 \{ \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \} \quad (1-0)$$

où $\chi^{(i)}$ est la susceptibilité du milieu du $i^{\text{ème}}$ ordre et ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide.

En parallèle, l'étude à l'échelle nanométrique des milieux matériels a ouvert de nouvelles perspectives. En effet, la réduction en taille des objets a permis de mettre en évidence des propriétés physiques surprenantes dont certaines offrent un moyen d'amplifier les effets non linéaires optiques. Les conditions d'accord de phase usuelles en régime macroscopique deviennent caduques à ces échelles, lorsque le matériau possède une taille inférieure à la longueur d'onde incidente. Cependant, à ces échelles, la morphologie du nano-objet, métallique tout particulièrement, devient primordiale, jouant le rôle d'une cavité pour le confinement des excitations. Ces dernières peuvent être résonantes, pour des fréquences appropriées situées dans le domaine optique visible pour des métaux comme l'or ou l'argent. Ces résonances appelées résonances de plasmon de surface localisées (LSPR) induites dans les nanoparticules métalliques (MNP) conduisent à une amplification des effets non linéaires sans équivalent. Ce domaine de recherche est ainsi appelé plasmonique non linéaire et est en grand essor actuellement.

L'étude des réponses d'ordres supérieures à $i=1$ de l'équation (1-0) pour des nanoparticules métalliques (MNP) présente de nombreux enjeux à la fois fondamentaux et industriels. La plasmonique non linéaire concerne à la fois des domaines tels que l'opto-électronique, la biophysique ou la médecine. La capacité à pouvoir générer de la lumière dans un volume restreint permet par exemple de s'affranchir de l'extension spatiale d'un faisceau focalisé décrit par le critère de Rayleigh permettant ainsi d'améliorer la résolution du microscope. Des nanoparticules introduites dans des milieux biologiques permettent également d'agir comme des marqueurs et de tracer des biomolécules d'intérêts médicaux ou biologiques. L'un des enjeux majeurs de la plasmonique est sans aucun doute ses applications dans les domaines de l'informatique et des télécommunications. Les nanoparticules ne font que quelques nanomètres de taille ce qui en fait de parfaits candidats pour la miniaturisation des composants. Leurs propriétés optiques dépendent principalement des excitations électroniques dont les temps de relaxation sont de l'ordre de la centaine de femtosecondes, permettant une modulation de signaux optiques très rapide. Les pertes sont également plus faibles avec des photons que des électrons permettant de limiter l'atténuation des signaux par effet Joule. Enfin, l'accès récent aux études de nanoparticule unique a démontré qu'il était possible d'obtenir des détecteurs sensibles au milieu environnant.

La recherche fondamentale est par conséquent très active dans ce domaine de recherche afin de comprendre l'origine de ces processus et en vue d'améliorer leur contrôle. Les effets non linéaires optiques sont classifiés suivant deux grandes familles principales : les ordres pairs et les ordres impairs. La réponse quadratique $\chi^{(2)}$, c.-à-d. $i=2$ dans l'équation (1-0), est une réponse d'ordre pair. Elle n'est pas autorisée dans le volume d'un milieu centrosymétrique, c'est-à-dire dans les matériaux ayant une symétrie d'inversion telle que les métaux nobles d'or et d'argent. Par conséquent, la réponse provient, dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, uniquement de la surface du système, là où la symétrie est brisée. Cette propriété est à l'origine de grandes difficultés dans l'interprétation des mesures expérimentales. En effet, la quantité de défauts et la porosité des nanostructures sont autant de paramètres susceptibles de briser la symétrie d'un système. Les défauts peuvent devenir des émetteurs SHG pouvant brouiller la réponse associée à la symétrie. Les premières expériences de l'équipe ont été réalisées sur des mesures d'ensembles. Les premières

mesures de l'intensité SHG remontent aux années 1997 par l'étude de l'amplification de la réponse non linéaire à une interface air-liquide par des nanoparticules d'or [3]. Par la suite, des expériences d'ensemble ont été réalisées et ont permis de poser les premiers jalons sur l'origine de la réponse en étudiant les réponses collectives de nanoparticules. C'est ensuite en 2009 que les premières expériences de nanoparticules uniques métalliques ont été réalisées par Duboisset et coll. [4] sur des nanosphères de 80 nm d'argent diluées dans une solution en étudiant la diffusion non linéaire. Une autre étude sur des nanoparticules uniques a été menée par Butet et coll. [5] en piégeant dans une matrice gélifiée des nanoparticules d'or allant jusqu'à 150 nm de diamètre pour analyser les processus de diffusion multipolaire. Ces résultats sont en accord avec des simulations par éléments finis réalisés par le même groupe [6] et permettent de conforter les résultats expérimentaux de la réponse SHG d'une sphère plongée dans un milieu homogène.

La réponse cubique $\chi^{(3)}$, c.-à-d. $i=3$ dans l'équation (1-0), est une réponse d'ordre impair. Elle est, contrairement aux ordres pairs, autorisée dans le volume de tous les matériaux, rendant cette dernière moins sensible à des petits changements structuraux que ne peut l'être la SHG. Ces propriétés rendent par conséquent les analyses liées à ces effets beaucoup plus simples que celle de la SHG. Beaucoup d'études concernant les effets de réfraction et d'absorption non linéaire ont été réalisées, notamment par des techniques Z-scan et P-scan, sur des films fins dans un premier temps, puis avec l'extension de la théorie, sur des films épais. Des mesures d'ensemble de particules ont été réalisées pour de l'or et de l'argent. Il a même été montré par de Araujo et coll. [7] qu'il est possible d'atteindre des ordres impairs supérieurs pour des ensembles de particules tels que les susceptibilités $\chi^{(5)}, \chi^{(7)}, \chi^{(9)}$... ces résultats ayant des applications sur le confinement spatial du champ. La littérature actuelle présente également des études importantes sur d'autres processus tels que la réponse THG qui est le processus équivalent de la SHG à l'ordre supérieur. C'est en 2005 par Lippitz et coll. [8] qu'a été réalisée la première imagerie de nanoparticules uniques en THG pour des particules d'or allant jusqu'à 40 nm de diamètre. Cette expérience met en avant le gain en résolution de ce type de microscopie fine permettant de gagner un facteur $\sqrt{3}$ sur le critère de Rayleigh. Par la suite, des expériences sur des mesures d'ensembles de l'effet Kerr ont mis en avant la capacité à faire varier le signe des coefficients non linéaires en fonction

de la taille des nanostructures d'un matériau. Cependant, à l'heure actuelle, aucune mesure des effets Kerr et de l'absorption non linéaire de la réponse d'une nanostructure unique n'a été réalisée.

Ce manuscrit de thèse traite des processus non linéaires dans des nano-objets métalliques uniques pour les ordres quadratique et cubique (c.-à-d. $i=2$ et $i=3$) de l'équation (1-0). À L'ordre quadratique, le processus étudié est celui de la génération de deuxième harmonique (SHG) tandis qu'à l'ordre cubique ce sont les effets à la fréquence de l'onde fondamentale qui seront examinés, tel que l'effet Kerr optique qui inclue la réfraction et l'absorption non linéaires permettant de modifier le confinement et l'absorption du faisceau. Dans toutes nos études, le choix du matériau s'est porté sur l'or en raison de sa grande stabilité et des techniques de fabrication, par voie chimique ou par lithographie, qui sont maintenant bien établies. De plus, il existe une grande versatilité dans les morphologies disponibles. Notre étude se basera principalement sur des nanosphères d'or car la géométrie sphérique est l'une des seules configurations actuelles solubles analytiquement par la théorie de Mie et ses extensions aux ordres supérieurs permettront d'apporter un support théorique nécessaire à la validation des données expérimentales. L'originalité de ce travail consiste à étudier la réponse non linéaire de systèmes uniques déposés sur un substrat transparent dans des conditions d'éclairement de forte focalisation. L'objectif est d'observer comment la réponse SHG est modifiée à la fois par un champ électromagnétique dans des conditions d'éclairéments particuliers et comment le cortège électronique modifie sa réponse non linéaire par la présence d'un substrat. Et, si cela s'avère possible, observer qualitativement et définir quantitativement des valeurs des paramètres Kerr optique de réfraction et d'absorption non linéaire.

Afin de répondre à ces questions, le chapitre 2 de ce manuscrit présente le dispositif expérimental qui a été développé intégralement durant ce travail de thèse et qui a permis de réaliser la plupart des résultats présentés ici. Le principe de la mesure est présenté en détail ainsi que les précautions permettant de limiter les différents biais expérimentaux. Enfin, une dernière partie permet l'analyse par la simulation de la structure et des propriétés optiques du champ électromagnétique incident dans les conditions d'éclairement de notre dispositif expérimental.

Le chapitre 3 présente deux études de génération de deuxième harmonique (SHG). La première traite de la réponse non linéaire de nanosphères d'or uniques déposées sur un substrat de silice fondue et excitées par un champ électromagnétique dans le régime des faisceaux très focalisés. Une étude en taille est réalisée. La deuxième partie de ce chapitre s'intéresse à la réponse non linéaire de particules d'or de taille micrométrique. Dans le premier cas, nous viserons plutôt la détermination de l'origine de la réponse SHG, notamment le rôle du substrat, alors que dans le second cas, nous discuterons d'objets plus importants eux-mêmes nanostructurés.

Le chapitre 4 portera sur les effets non linéaires de troisième ordre. Ce chapitre est découpé en trois parties. La première présente une mesure des effets Kerr de réfraction et d'absorption non linéaire d'une nanosphère d'or déposée sur un substrat de silice fondue et éclairée dans les mêmes conditions que les échantillons du chapitre 3. La deuxième partie de ce chapitre est une partie théorique présentant un développement multipolaire en théorie de Mie de la réponse des nanoparticules. Cette théorie est étendue aux effets Kerr, à la réfraction et l'absorption non linéaire plus précisément. Enfin, une partie d'ouverture présente des travaux préliminaires menés sur les effets de troisième ordre de nanocubes uniques d'argent ainsi que des applications possibles sur de la bistabilité optique d'une nanoparticule unique.

Le chapitre 5 est composé de deux grandes parties. La première s'intéresse à la statistique de la réponse SHG de réseaux de plots d'or lithographiés. L'objectif est de mettre en évidence l'effet des défauts de fabrication sur la réponse SHG de ces plots et observer comment la réponse globale est construite à partir de la réponse individuelle des plots. Une seconde étude portera ensuite sur un réseau de plots dont la séparation intercentre est inférieure à la taille du faisceau incident. Il sera montré que même si l'effet de la modulation par le pas du réseau disparaît, une analyse poussée reste possible.

Enfin une dernière partie conclusions et perspectives retrace dans un premier temps les résultats marquants obtenus lors de ce travail de thèse puis présente les travaux plus récents sur la réponse SHG de réseaux de nanostructures plus élaborées telles que des dimères et trimères de nanoplots. Ces travaux permettront d'ouvrir un

cadre plus général sur une réflexion portant sur des architectures plus évoluées de nanostructures métalliques.

Bibliographie

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters et G. Weinreich, "Generation of Optical Harmonics" Phys. Rev. Lett., 7, 118-119 (1961)
- [2] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3rd ed, Academic Press, Amsterdam, 2008
- [3] R. Antoine, P. F. Brevet, H. H. Girault, D. Bethell et D. J. Schiffrin, "Surface plasmon enhanced non-linear optical response of gold nanoparticles at the air/toluene interface" Chem. Commun., 1901-1902 (1997).
- [4] J. Duboisset, I. Russier-Antoine, E. Benichou, G. Bachelier, Ch. Jonin et P. F. Brevet, "Single Metallic Nanoparticle Sensitivity with Hyper Rayleigh Scattering" J. Phys. Chem. C 113, 13477-13481 (2009)
- [5] J. Butet, J. Duboisset, G. Bachelier, I. Russier-Antoine, E. Benichou, Ch. Jonin et P.F. Brevet, "Optical Second Harmonic generation of single metallic nanoparticles embedded in a homogeneous medium" Nano. Lett. 10, 1717-1721 (2010)
- [6] G. Bachelier, I. Russier-Antoine, E. Benichou, Ch. Jonin et P.F. Brevet, "Multipolar second-harmonic generation in noble metal nanoparticles" J. Opt. Soc. Am. B 118, 955-960 (2008)
- [7] E. L. Falcao-Filho, C. B. de Araujo et J. J. Rodrigues Jr., "High Order Nonlinearities of Aqueous Colloids Containing Silver Nanoparticles" J. Opt. Soc. Am. B 24, 2948-2956 (2007)
- [8] M. Lippitz, M.A. Van Dijk et M. Orrit "Third-Harmonic Generation from single gold nanoparticles" Nano. Lett. 5, 799-802 (2014)

Chapitre 2 : Introduction à la microscopie en champ lointain

I - Introduction

L'invention du microscope date du XVI^e siècle. Son objectif principal était de pouvoir observer et étudier les détails les plus fins possible, au-delà de ce que l'œil seul le permettait. Aujourd'hui encore, nous cherchons toujours à atteindre une résolution de plus en plus fine pour aller au-delà de ce que nos yeux et nos instruments actuels nous permettent de voir afin de comprendre notre monde à une échelle microscopique. C'est dans cet esprit que de nombreux systèmes optiques ont vu le jour pour repousser toujours plus loin les limites de la résolution d'objets infiniment petits et apporter des réponses à des problèmes industriels, biologiques ou médicaux. Aujourd'hui, les scientifiques ont accès à une large gamme de microscopes répartis en grandes familles selon leur nature. On compte par exemple les microscopes optiques ou les microscopes électroniques. Bien que ces derniers possèdent une meilleure résolution grâce à la nature même des électrons, ceux-ci restent cependant lourds à mettre en place. Ils nécessitent notamment une enceinte à vide et une source d'électrons. Les microscopes optiques possèdent quant à eux une moins bonne résolution, mais celle-ci est compensée par une plus grande facilité de mise en oeuvre. Ces microscopes sont ainsi très courants dans beaucoup de domaines allant de la physique à la biologie ou à l'ingénierie des systèmes industriels.

En microscopie, on distingue les notions de champ proche et champ lointain, deux notions importantes définissant deux fonctionnements différents. Si les études mettant en oeuvre une approche en champ proche ont été très en vogue il y a quelques années, la simplicité d'une approche en champ lointain a depuis connu un regain d'intérêt manifeste. Les dispositifs expérimentaux développés durant le cours de cette thèse tombent dans cette dernière catégorie et seront présentés en détail. Leur mise en oeuvre sera ainsi largement décrite, de leur fonctionnement à leur calibration. Une étude s'attardera sur la propagation du champ électromagnétique incident car ses propriétés sont essentielles pour bien comprendre les images obtenues et décrites dans les chapitres suivants.

II - Dispositifs expérimentaux

Le montage expérimental réalisé au cours de ce travail doctoral présente deux expériences distinctes, voir Figure 2.0. Les différents bras optiques permettent de réaliser plusieurs expériences et de préparer le faisceau laser incident dans un état bien défini, par exemple selon un état de polarisation choisi. Ces différentes possibilités seront décrites brièvement dans ce chapitre et constituent le départ des futures recherches au sein du groupe ONLI, s'inscrivant ainsi dans la continuité de ce travail de thèse.

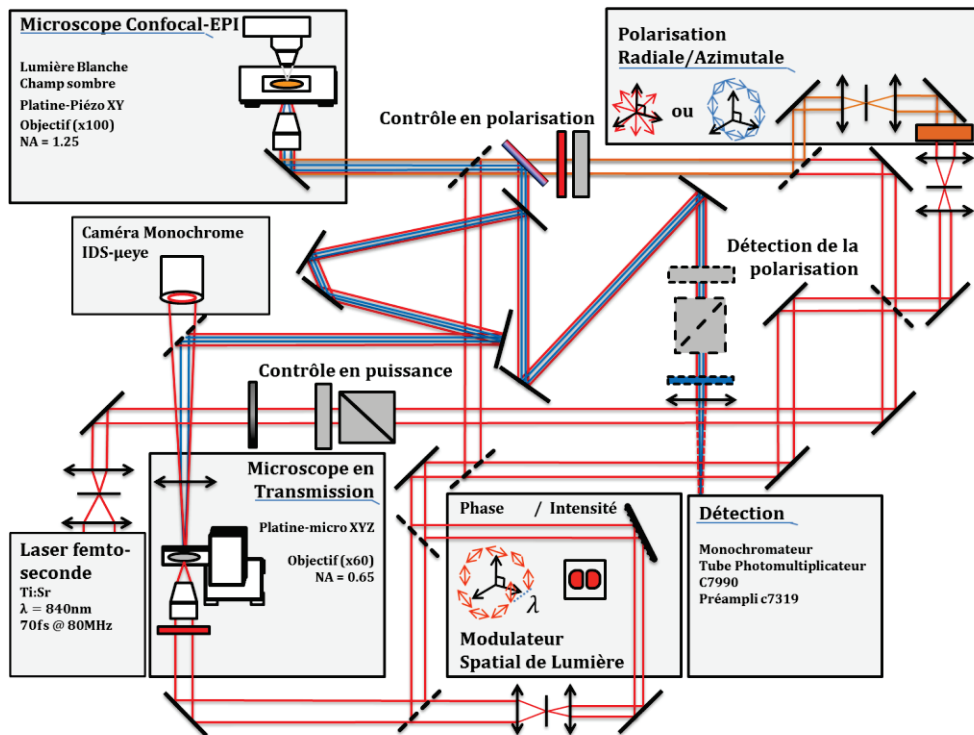


Figure 2.0 : Figure générale du dispositif complet de microscopie non linéaire. Les éléments en tirets signifient qu'ils peuvent être basculés afin de pouvoir utiliser ces éléments optiques ou non.

1. Microscope Confocal Non Linéaire en rétro réflexion

La première et principale expérience qui a été développée, voir Figure 2.1, est un microscope confocal dont la réponse optique enregistrée est récoltée en rétro réflexion et dont la source de lumière est un laser femtoseconde Titane-Saphir (Tsunami pompé par un Millenia 10 W CW, Spectra-Physics). Ce laser délivre en sortie d'oscillateur des

impulsions de l'ordre de 70 femtosecondes à une cadence de 80 MHz et à une longueur d'onde $\lambda = 840$ nm balayable sur une gamme pouvant aller de 750 nm à 1000 nm.

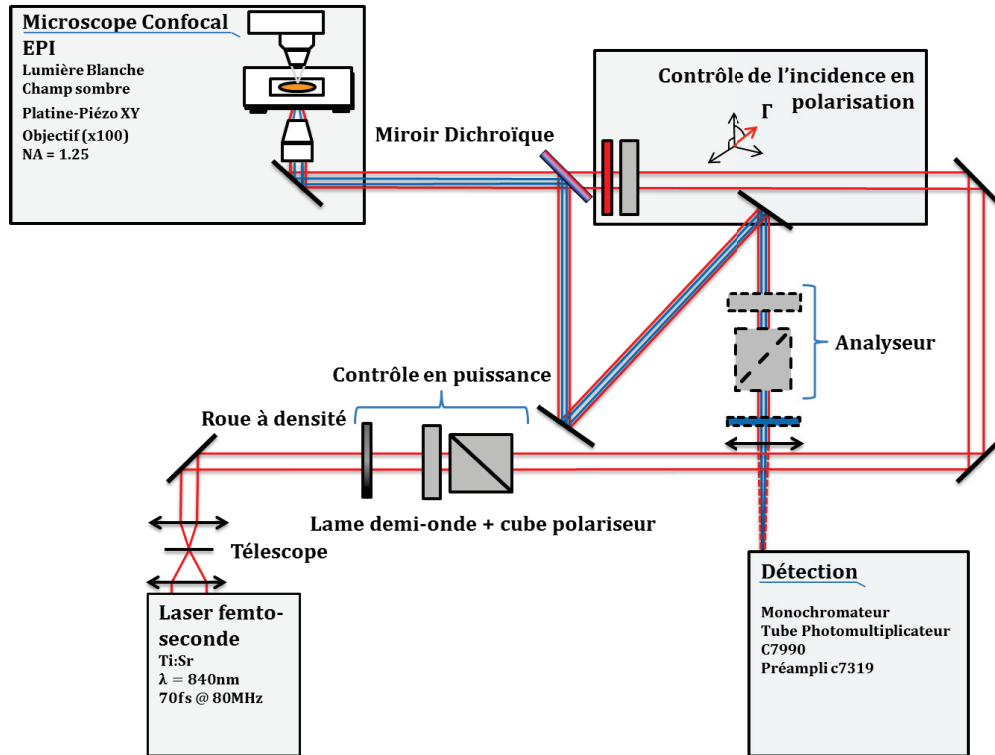


Figure 2.1 : Schéma de principe du microscope confocal en rétro-réflexion. Les éléments en tirets signifient qu'ils peuvent être basculés afin de pouvoir utiliser ces éléments optiques ou non.

Un télescope est placé en entrée de dispositif pour faire correspondre la taille du faisceau laser avec la taille de la pupille d'entrée de l'objectif. Un iris fermé est placé au point focal du télescope afin de réaliser un filtre spatial pour obtenir un profil de faisceau relativement propre. Le faisceau est ensuite atténué en passant à travers une roue à densité, permettant de fixer l'intensité maximale du faisceau incident. Le choix de cette intensité I_{max} est importante car elle correspond à l'intensité maximale utilisable pour exciter l'échantillon sans l'altérer. En aval de la roue à densité est situé un contrôleur en puissance pilotable par ordinateur. Ce système se compose successivement d'une lame demi-onde placée sur une platine de rotation, puis d'un cube polariseur fixe dont l'axe principal passant est orienté suivant la direction verticale. La combinaison de cette lame demi-onde et de ce cube polariseur permet un contrôle fin en puissance de l'intensité incidente sur l'échantillon, l'intensité maximale étant fixée initialement par la roue à densité.

Plus proche du microscope est placée ensuite une deuxième lame demi-onde pilotable elle aussi. Elle permet de définir l'angle de la polarisation rectiligne du faisceau incident. Il est ainsi possible de contrôler à la fois la puissance incidente ainsi que l'état de polarisation. Derrière cette lame demi-onde est placé un filtre rouge. Les lames demi-onde sont en général constituées par des lames de quartz cristallin ayant une section efficace importante pour la génération de deuxième harmonique (SHG). Elles peuvent donc produire un fond résiduel susceptible de dominer les signaux faibles de l'échantillon dans les expériences SHG. Ce filtre rouge vient supprimer cette contribution. De plus, un miroir dichroïque dont les courbes de transmission et de réflexion sont disponibles Figure 2.2, transmettant le faisceau incident à hauteur de 40% dans la gamme 700-1000 nm et réfléchissant le faisceau harmonique à hauteur de 98% dans la gamme spectrale 400-600 nm, permet ensuite d'illuminer l'échantillon et de collecter le signal réfléchi tout en l'envoyant dans la ligne de détection.

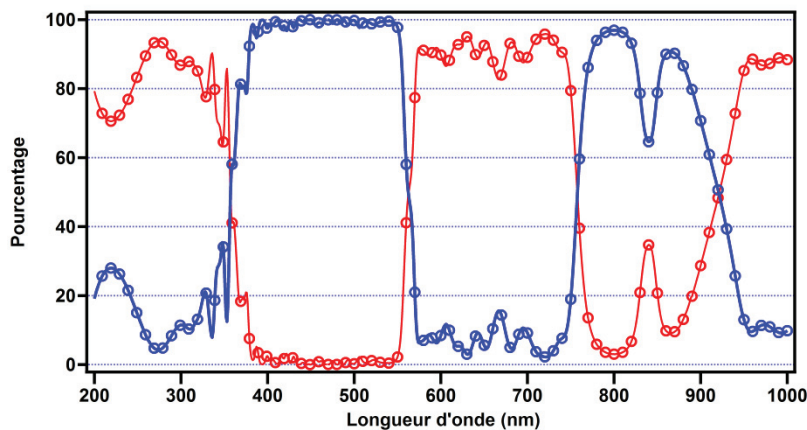


Figure 2.2 : Courbe de transmission et de réflexion du miroir dichroïque en lumière non polarisée. La courbe rouge correspond au pourcentage de l'intensité transmise (en direction de l'objectif du microscope) et la courbe bleue indique le pourcentage de l'intensité réfléchie (en direction du photomultiplicateur).

Le faisceau laser incident est par conséquent transmis dans la tête du microscope constituée d'un statif inversé et qui est équipé d'un objectif à huile de fort grossissement (X100) et de forte ouverture numérique ($NA=1.25$). Le faisceau incident est alors fortement focalisé par cet objectif. L'échantillon est fixé sur des platines piézo-électriques 3D, qui ne seront utilisées que dans le plan transverse XY. Le signal émis en rétro réflexion par l'échantillon est collecté par le même objectif et le miroir dichroïque

le renvoie alors dans le bras de détection. Le faisceau détecté contient à la fois la composante à la fréquence harmonique ainsi qu'un résidu de la composante fondamentale à cause des défauts du miroir dichroïque comme le montre la Figure 2.2 pour une longueur d'onde de 840 nm. Un deuxième filtre bleu filtrant les basses fréquences est monté sur un système à bascule situé juste devant la détection. Il permet de faire une sélection de la composante du signal que l'on souhaite étudier, c'est-à-dire soit le résidu du signal à la fréquence fondamentale soit le signal à la fréquence harmonique. Dans ce dernier cas, il est possible d'insérer une lame demi-onde et un cube polariseur sur le bras de détection pour constituer un analyseur. L'intérêt de la combinaison d'une lame demi-onde et d'un cube polariseur est de détecter le signal dans les deux états de polarisation vertical et horizontal en particulier avec toujours le même axe de polarisation incidente sur le réseau du monochromateur et le détecteur. Ce système permet ainsi de s'affranchir de la sensibilité de détection différente selon les deux polarisations croisées. Le cube est placé pour une polarisation verticale transmise qui correspond à la meilleure section efficace de détection. Enfin, le signal focalisé sur la fente d'entrée est imagé sur la fente de sortie après diffraction sur un réseau de 1200 traits/mm blazé à 633 nm.

Le faisceau diffracté est envoyé vers un photomultiplicateur (R943-02, Hamamatsu) refroidi par effet Peltier. Son efficacité quantique est d'environ 20 % à 420 nm et de l'ordre de 10 % à 840 nm. Le refroidissement permet de fortement diminuer le bruit thermique. Le signal en sortie du tube est un pulse de courant. Un câble coaxial très court relie la sortie du tube à un amplificateur (C7319, Hamamatsu) convertissant les impulsions de courant en impulsions de tension. Ces dernières sont alors envoyées vers l'électronique d'un dispositif commercial (SNOM, Omicron) pour l'échantillonnage du signal en fonction de la position des platines piézo-électriques. Les spécifications du constructeur indiquent une incertitude de 5 nm sur la position de l'échantillon entre chaque cartographie.

a. Acquisition avec le confocal : principe de la mesure

Dans la première partie de ce chapitre ont été abordés les différents types de détection possibles du champ électromagnétique ainsi que le montage optique nécessaire à la réalisation des expériences en microscopie confocale. Dans cette section est présenté le principe de la mesure ainsi que les différentes courbes de calibration et de contrôle nécessaires au fonctionnement de notre dispositif.

L'une des premières réalisations est la création d'un système maître-esclave entre deux ordinateurs pour la prise de mesures. En effet, l'ordinateur fourni avec les platines piézo-électriques, pilote ces dernières et enregistre numériquement le signal en sortie de la chaîne d'acquisition. Cet ordinateur fonctionne sous Windows NT, ne possède aucune connexion USB et a cependant dû être utilisé en raison du système commercial propriétaire constituant la base du microscope. Un système maître-esclave a donc été réalisé entre l'ordinateur pilotant les platines et un ordinateur faisant l'acquisition des différents signaux en sortie. Outre la position de la platine piézo-électrique, cet ordinateur gère les lames demi-onde et enregistre tous les paramètres expérimentaux. Cet ordinateur est muni d'une carte analogique-digitale (BNC 2120, National Instrument) à laquelle sont reliées les sorties analogiques de la platine piézo-électrique.

L'ensemble est piloté par un logiciel développé sous LabView. Il lit en permanence la tension relative à la position XY de la platine. Lorsque cette dernière chute, indiquant qu'une image est terminée, celui-ci modifie alors l'orientation des lames demi-onde permettant ainsi de modifier la polarisation incidente ou l'intensité incidente. De plus, un système de porte numérique ainsi qu'un critère numérique de seuil ont été définis afin de faire tourner les platines seulement en fin de cartographie tout en s'assurant qu'un bruit extérieur ne vienne pas créer un pic parasite modifiant le signal provenant des platines. En effet, ce dernier pourrait induire une rotation de la polarisation ou de la puissance en cours d'enregistrement d'une cartographie.

b. Contrôle et optimisation du signal SHG

En ce qui concerne la détection, un monochromateur permettant d'échantillonner spectralement le signal d'un échantillon, est situé juste devant le tube photomultiplicateur. En effet, lorsque l'on observe la réponse optique non linéaire de nanoparticules d'or, il est possible d'enregistrer à la fois une réponse de deuxième harmonique comme le montre la Figure 2.3, et un signal de fluorescence dont la signature spectrale caractéristique est un fond linéaire large bande sous la raie à la fréquence harmonique. Deux filtres bleus, l'un interférentiel, le second coloré, sont également placés sur le dispositif de façon à supprimer le signal à la fréquence fondamentale lors des mesures SHG.

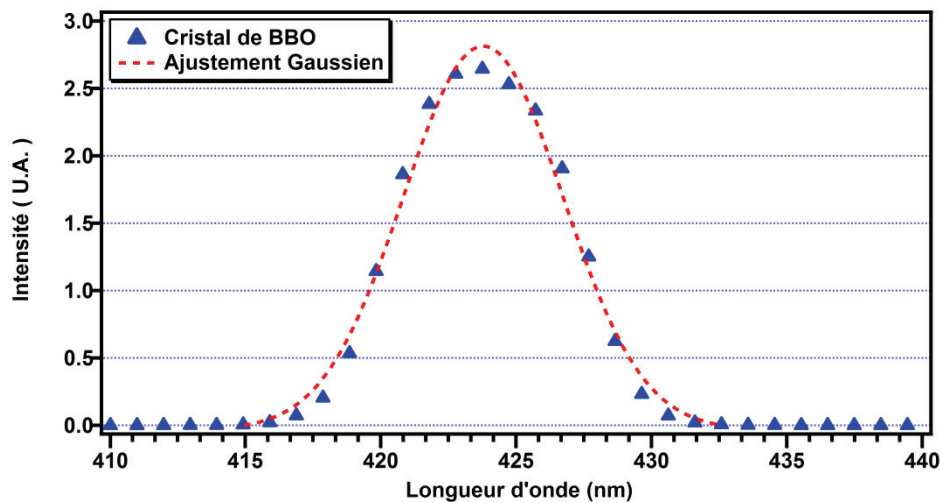


Figure 2.3 : Spectre de la réponse SHG d'un cristal de BBO. Les points expérimentaux sont en bleu et l'ajustement gaussien en rouge.

Dans le cas d'une mesure spectrale, voir Figure 2.3, la réponse peut être ajustée par une gaussienne traduisant la polychromaticité de l'onde harmonique liée à la durée de l'impulsion de l'onde incidente. L'équation d'ajustement gaussienne est la suivante

$$y(x) = A * \exp\left(-\left(\frac{x - x_0}{\sigma}\right)^2\right) + y_0 \quad (2-0)$$

avec A l'amplitude de l'onde, x_0 la position centrale du pic, σ l'écart type, y_0 l'offset du signal. Cet ajustement réalisé par exemple sur la réponse d'un cristal de BBO donne, voir Tableau 2.1, les coefficients ainsi que les écarts types suivants :

	Valeur	Incertitude
y_0	-0.031563	0.0246
A	2.846	0.0535
x_0	423.79	0.0605
σ	4.1711	0.0996
χ^2_{stat}	0.245447	

Tableau 2.1 : Coefficients de l'ajustement (2-0) du spectre de l'intensité SHG pour un cristal de BBO montré en Figure 2.3.

Le coefficient y_0 montre ici qu'il n'y a pas de fond de photoluminescence. Ce coefficient y_0 indique ici une valeur négative traduisant un léger décalage de l'offset du signal. La gaussienne de ce signal est centrée en $x_0 = 423.8 \text{ nm}$ pour une longueur d'onde incidente $\lambda = 840 \text{ nm}$. Cela indique un léger biais dans la calibration du spectromètre induisant un léger décalage en longueur d'onde. Le coefficient $\sigma = 4.17 \text{ nm}$ indique que la dispersion des mesures est faible. Cette largeur provient à la fois de la relation durée d'impulsion – largeur spectrale ainsi que de la résolution du monochromateur. Enfin le coefficient χ^2_{stat} indique par sa faible valeur que l'ajustement est adapté aux points expérimentaux. On note que si le signal analysé contient de la photoluminescence, le coefficient y_0 n'est pas suffisant. Il faudra ajouter à la fonction d'ajustement une composante affine afin de traduire éventuellement une augmentation ou une diminution linéaire de la photoluminescence avec la longueur d'onde. Sur la gamme spectrale réduite observée, cette linéarisation est bien justifiée. En règle générale, une précalibration sur un autre cristal non linéaire connu sera réalisée systématiquement avant chaque expérience. Ce cristal est un cristal de quartz z-cut. Il permet d'optimiser le laser ainsi que l'alignement du microscope SHG car sa réponse en fonction de la polarisation est déjà bien établie. La monochromaticité de celui-ci est importante, car elle permet aussi de s'assurer du caractère monochromatique, à la largeur spectrale observée près, de la réponse SHG.

c. Contrôle en polarisation et vérification de l'alignement.

Parmi les contrôles à effectuer, celui de la transmission du microscope pour les deux états de polarisation croisés est important. Il est réalisé sur un échantillon de référence, le quartz cristallin z-cut, car il permet d'identifier et de corriger les biais de transmission sur l'une ou l'autre polarisation ainsi que des effets d'ellipticité sur les cartographies SHG. La modulation du signal du quartz en fonction de la polarisation incidente est nulle sans analyseur pour un cristal z-cut en réflexion et illuminé selon l'axe z. Une acquisition rapide est présentée sur la Figure 2.4 pour des pas de 0.1 degré.

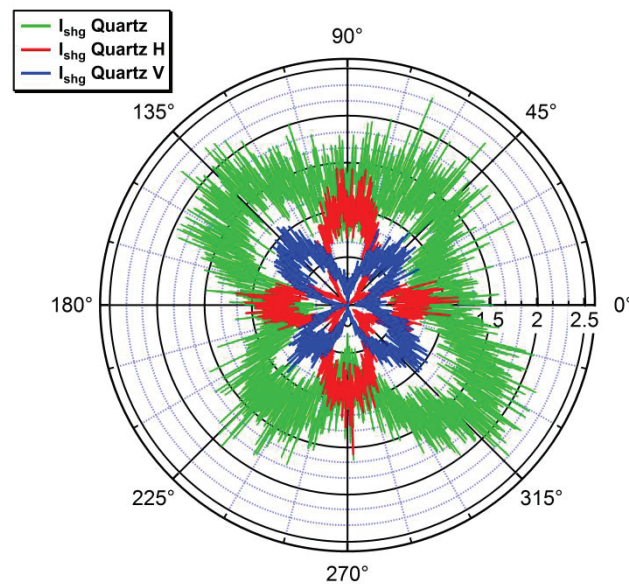


Figure 2.4 : Intensité SHG générée par un cristal de quartz z-cut dont la réponse est collectée en fonction de la polarisation incidente. L'analyseur en sortie permet d'obtenir les polarisations H et V représentées ici respectivement en rouge et bleu.

Au regard des propriétés du signal, Figure 2.4, c'est-à-dire une variation lente de l'intensité SHG en fonction de la polarisation incidente et un bruit à très haute fréquence, il est possible d'appliquer une moyenne glissante, ici sur 10 points, pour diminuer ce bruit et obtenir les résultats de la Figure 2.5. L'ajustement est ici rendu plus simple tout en gardant une durée d'acquisition rapide. Néanmoins, on notera qu'il est possible d'augmenter la durée d'intégration.

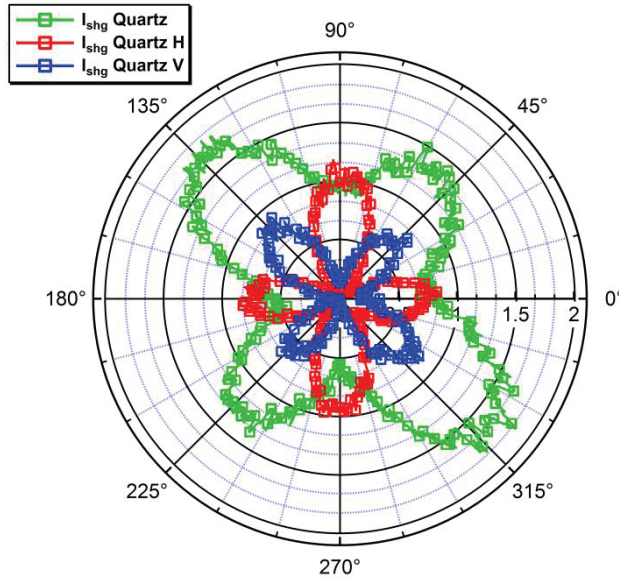


Figure 2.5 : Intensité SHG générée par un cristal de quartz z-cut dont la réponse est collectée en fonction de la polarisation incidente après un filtrage moyen sur 10 points. L'analyseur en sortie permet d'obtenir les polarisations H et V représentées ici respectivement en rouge et bleu.

Alors que quatre lobes identiques auraient dû être observés, les différences indiquent clairement un biais expérimental dont nous devons tenir compte ultérieurement si nécessaire. Par ailleurs, une analyse simple utilisant les matrices de Jones permet d'ajuster ces courbes polaires et obtenir quantitativement le coefficient de sélectivité du montage en polarisation et en ellipticité.

d. Contrôle en puissance

Comme nous l'avons dit en début de chapitre, la roue à densité permet de définir la valeur maximale de la gamme d'intensité incidente. En règle générale, cette valeur maximale n'excède pas quelques mW pour des nanoparticules métalliques déposées. La puissance maximale peut toutefois être fixée, ici à 90 mW. Pour réaliser les expériences en variation de puissance, nous avons aussi linéarisé la puissance par la loi de Malus. La loi de Malus est donnée par la relation suivante :

$$I(\theta) = I_0 \cos^2(\theta) \quad (2-1)$$

avec I_0 l'intensité maximale et θ l'angle entre la polarisation incidente du champ et l'axe principal du cube polariseur. L'intensité incidente a été enregistrée à l'aide d'un mesureur de puissance (407A, Newport) pour calibrer cette loi sur les puissances réelles.

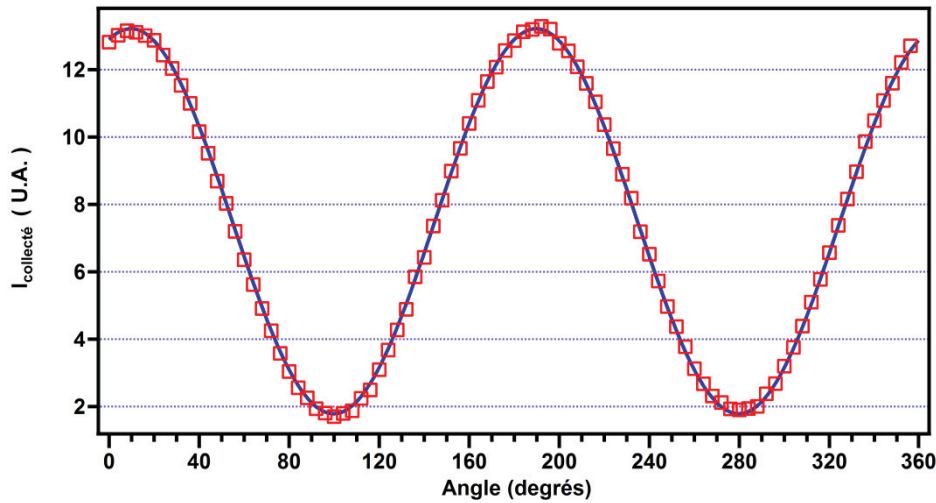


Figure 2.6 : Variation de la puissance mesurée par le mesureur de puissance enregistrant la puissance du faisceau laser après le miroir dichroïque, en faisant tourner la lame demi-onde située devant le cube.

La sortie analogique du mesureur de puissance a été reliée à une carte d'acquisition pour l'enregistrement des courbes en puissance, voir Figure 2.6. L'équation générale décrivant cette variation d'intensité en fonction de l'angle de rotation de la lame demi-onde est :

$$I(\theta) = I_0 \cos^2(\omega\theta + \phi) + y_0 \quad (2-2)$$

avec I_0 l'intensité maximale définie par la roue à densité, ω la période de la courbe, θ l'angle de rotation de la lame demi-onde, ϕ le décalage angulaire entre l'axe du cube polariseur et l'axe passant de la lame demi-onde et y_0 l'offset du mesureur de puissance. Par inversion, la relation (2-2) permet alors de déterminer l'angle que doit

avoir la lame demi-onde pour une puissance donnée. Cette fonction réciproque, voir Figure 2.7, est donnée par l'équation :

$$f(p) = a * \arccos(\omega * (p - p_0)) + y_0 \quad (2-3)$$

avec a l'étirement vertical, $p_0 = p_{max}/2$, p la puissance désirée, ω l'inclinaison de la fonction réciproque. Ce dernier paramètre est choisi négatif, car on souhaite toujours aller dans le sens des puissances croissantes. Enfin y_0 est l'offset de la courbe.

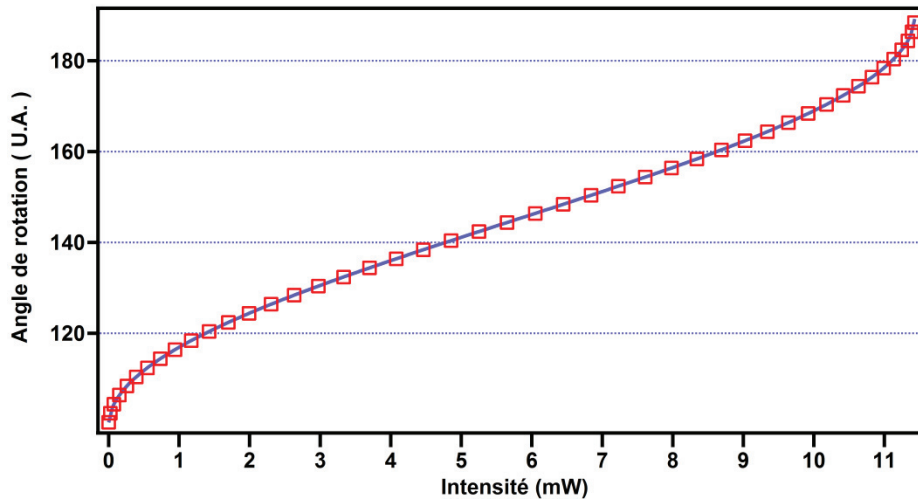


Figure 2.7 : Fonction réciproque correspondant à la fonction présentée en Figure 2.6 permettant de définir l'angle de lame demi-onde pour une puissance incidente donnée.

Les coefficients d'ajustement de l'équation pour la Figure 2.7, voir Tableau 2.2, sont les suivants :

	Valeur	Incertitude
y_0	99.731	0.0488
ω	-0.17495	54.2
a	28.646	0.0885
p_0	5.716	1.68

Tableau 2.2 : Coefficient de l'ajustement de la fonction réciproque correspondant aux données de la Figure 2.7.

La loi de Malus est ainsi linéarisée et il est alors possible de sélectionner directement la puissance désirée selon la relation (2-3). Les coefficients du Tableau 2.2 correspondent aux conditions expérimentales que l'on cherche à étudier, c'est-à-dire un coefficient négatif pour ω et un coefficient p_0 représentant la moitié du maximum de l'intervalle de puissance I_{max} . De plus, les incertitudes sont également relativement faibles indiquant une bonne convergence de l'ajustement, et validant également le modèle réalisé. Le logiciel de pilotage contient alors ces données pour un réglage automatiquement de l'angle correspondant pour une puissance incidente désirée.

e. Zone de balayage et échantillonnage

Les tensions correspondant au signal mesuré sont échantillonnées par le système commercial. Ce dernier réalise une moyenne du signal lu toutes les 10 μs . L'utilisateur peut alors définir via le logiciel de pilotage une surface à imager ainsi que le nombre de pixels voulus sur cette zone. La vitesse de balayage de la platine est définie parmi des multiples de la vitesse de base définie par la formule ci-dessous :

$$v_b = \frac{\text{largeur}}{N_{\text{échantillons}} \times N_{\text{pixels}} \times 10 \mu s} \quad (2-4)$$

La vitesse maximale correspond ainsi à une seule mesure par pixel tandis qu'une vitesse plus faible permettra de prendre un nombre de mesures par pixel plus grand. À la fin d'une cartographie, l'image est convertie et enregistrée en code binaire par l'intermédiaire du logiciel commercial.

On notera la remarque importante : la platine piézo-électrique fonctionne selon un déplacement continu et non pas par un déplacement pas à pas. À cause de cette contrainte technique, les méthodes d'acquisition de type lock-in qui permettent d'augmenter drastiquement le rapport signal sur bruit ne peuvent fonctionner sur ce dispositif. En effet, si un tel système de réduction du bruit était installé sur ce dispositif, il faudrait définir un temps d'intégration pour l'enregistrement du signal et l'enregistrement du bruit. Cependant, les platines ne faisant pas d'arrêt sur la zone à balayer, c'est-à-dire le pixel, cela reviendrait à faire chuter drastiquement la résolution de l'appareil. Or, une résolution minimale est nécessaire notamment sur les réseaux de plots. La seule solution reviendrait à minimiser le temps d'acquisition du signal et le temps d'acquisition du bruit. Une méthode lock-in serait donc peu résolue sur notre dispositif.

Une fois ces données enregistrées, un programme réalisé en C++ permet de convertir les données binaires en fichier ASCII. Ces données peuvent alors être utilisées sur les logiciels usuels pour le traitement de données et d'images. Dans notre cas, certaines corrections systématiques ont été réalisées, tout particulièrement pour les successions de cartographies lors des mesures P-scan notamment. Un algorithme corrigeant les éventuelles dérives des platines piézo-électriques est appliqué. Ces dernières subissent en effet des hystérésis sur le retour de position de départ entre deux cartographies différentes. Les algorithmes d'analyses ont tous été développés sous le logiciel Igor Pro 6.

2. Microscopie en transmission

La deuxième expérience, voir Figure 2.8, est un microscope en transmission en position horizontale. Le faisceau laser incident suit donc dans un premier temps le

même trajet que pour le système confocal, c'est-à-dire la combinaison de la roue à densité puis de la lame demi-onde et du cube polariseur pour le contrôle de la puissance et enfin de la deuxième lame demi-onde pour définir la polarisation incidente. Dans un deuxième temps, un miroir flip, installé devant l'entrée du bras amenant à l'objectif du microscope confocal décrit ci-dessus, permet de détourner le faisceau incident vers une autre expérience. Cette dernière est plus connue dans le domaine de l'optique non linéaire sous la terminologie de Z-scan.

Le faisceau laser est incident sur l'échantillon en passant par un objectif à air de grossissement (X60) et d'ouverture numérique ($NA=0.65$). La faible ouverture numérique implique que l'étendue spatiale du rayon de ceinture est plus importante que précédemment, donnée par la relation $\pi\omega_0^2/\lambda$. En choisissant le col ω_0 du faisceau égal à sa valeur donnée par le critère de Rayleigh, on obtient 2,3 μm . Les échantillons à étudier seront constitués par des particules métalliques en suspensions liquides, des nanoparticules piégées dans des matrices gélifiées ou même des films nanostructurés. Le porte-échantillon est donc fixé sur des platines de déplacement micrométriques XYZ (SMC100 CC, Newport) permettant un déplacement à la fois dans le plan transverse et également dans le volume, dans la direction longitudinale.

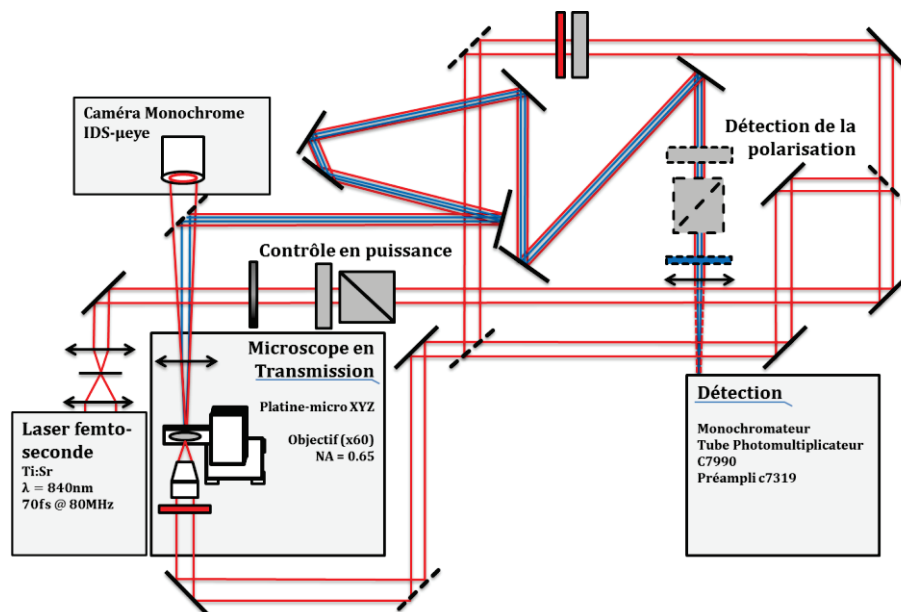


Figure 2.8 : Schéma de principe du microscope optique en transmission

Le signal collecté en transmission peut enfin être renvoyé dans le bras de détection du microscope confocal. Ce système est entièrement piloté par un programme développé sous Labview, sans nécessité d'incorporer une électronique propriétaire.

III - Du faisceau Gaussien à la théorie des champs focalisés

L'expérience ainsi que les caractéristiques des systèmes d'acquisition ont été présentées. Il reste maintenant à étudier en détail la sonde de nos échantillons qu'est le faisceau laser. Les expériences de microscopie confocale et Z-scan possèdent deux objectifs optiques aux caractéristiques bien différentes qui modifieront de manière non négligeable les propriétés du faisceau laser dans le plan focal. Dans un premier temps, sera décrit le faisceau gaussien, modèle adapté aux objectifs de faible ouverture numérique. Le cas des faisceaux fortement focalisés sera ensuite développé afin de décrire proprement les fortes ouvertures numériques. Dans tous les cas, la modélisation sera simple en onde plane, dont l'utilisation est aisée pour résoudre beaucoup de problèmes, mais sera caduque dès qu'un faisceau laser dont la dimension transverse finie doit être décrite. Il est particulièrement important de traiter finement la structure spatiale de ce champ car elle est fondamentale pour une bonne compréhension de l'origine de la réponse non linéaire des nanoparticules.

Ainsi, l'onde plane peut s'écrire comme :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \epsilon \exp(i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{z})) \cdot \mathbf{u} \quad (2-5)$$

avec ϵ l'amplitude, ω la pulsation de l'onde, k le vecteur d'onde et z la direction de propagation du faisceau. Enfin, la direction de la polarisation est définie par le vecteur unitaire \mathbf{u} . Cette équation ne permet pas de décrire le profil transverse gaussien du faisceau laser incident. Pour cela, l'amplitude est écrite comme une fonction des coordonnées du plan transverse à l'axe optique z .

Ainsi :

$$\mathbf{E}(x, y, z, t) = \epsilon(x, y) \exp(i\omega t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \cdot \mathbf{u} \quad (2-6)$$

satisfaisant l'équation d'onde :

$$[\nabla^2 + k^2]\mathbf{E} = \mathbf{0} \quad (2-7)$$

et donnant pour solution un champ analogue du type

$$\mathbf{E}(x, y, z, t) = \epsilon(x, y, z) \exp(i\omega t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{z}) \cdot \mathbf{u} \quad (2-8)$$

L'approximation paraxiale implique que

$$\left| \frac{\partial \epsilon}{\partial z} \right| \ll k|\epsilon|, \quad \left| \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial z^2} \right| \ll k \left| \frac{\partial \epsilon}{\partial z} \right| \quad (2-9)$$

L'approximation paraxiale considère que les rayons lumineux restent confinés au voisinage de l'axe optique du système et que la variation de cette direction est particulièrement lente en comparaison avec la longueur d'onde. Une fois ces approximations appliquées à l'équation d'onde, on obtient l'égalité suivante:

$$i \frac{\partial \epsilon}{\partial z} = \frac{1}{2k} \nabla_{\perp}^2 \epsilon \quad (2-10)$$

Le Laplacien transverse rend compte de la diffraction de l'onde électromagnétique dans le milieu. L'ensemble des solutions de cette équation est usuellement appelé modes. Les modes gaussiens en constituent une famille. Pour décrire correctement le profil d'un faisceau gaussien, on utilise la forme :

$$\epsilon(\mathbf{r}, z) = A(z) \exp\left(-i \frac{k r^2}{2R(z)}\right) \exp\left(-\frac{r^2}{\omega^2(z)}\right) \quad (2-11)$$

avec $A(z)$ un facteur d'amplitude et de phase complexe. Le premier terme décrit les surfaces équiphases sphériques de rayon z et le facteur $R(z)$ correspond par analogie, avec les ondes sphériques, aux fronts d'ondes de rayon z . Enfin, le dernier terme correspond au profil transverse gaussien. Le facteur $\omega(z)$ est le diamètre du faisceau à la position z . La fonction complexe :

$$\frac{1}{Q(z)} = \frac{1}{R(z)} - \frac{2i}{k\omega^2(z)} \quad (2-12)$$

permet d'écrire aussi :

$$\epsilon(\mathbf{r}, z) = A(z) \exp\left(-i \frac{k r^2}{2Q(z)}\right) \quad (2-13)$$

Le paramètre $Q(z)$ est encore :

$$Q(z) = z + iz_r \quad (2-14)$$

avec z_r le paramètre de Rayleigh. Le paramètre $\omega(z)$ est tel qu'à $z = 0$, on a :

$$\omega(0) = \omega_0 = \sqrt{\frac{\lambda z_r}{\pi}} \quad (2-15)$$

Pour $z \neq 0$:

$$R(z) = z \left[1 + \frac{z_r^2}{z^2} \right] \quad (2-16)$$

et

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{\left[1 + \frac{z^2}{z_r^2} \right]} \quad (2-17)$$

Le paramètre $\omega(z)$ est appelé usuellement rayon de ceinture. Le champ total peut alors s'écrire finalement :

$$E(x, y, z) = \varepsilon \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{\omega^2(z)}\right) \exp(-i\phi(\mathbf{r}, z)) \quad (2-18)$$

La phase totale s'écrit :

$$\phi(r, z) = kz - \arctan\left(\frac{z}{z_r}\right) + \frac{kr^2}{2R(z)} \quad (2-19)$$

La phase comporte ainsi un terme appelé phase de Gouy qui représente une contribution longitudinale. Le dernier terme est un terme radial décrivant le caractère sphérique de l'onde. La répartition de l'intensité du faisceau est :

$$I(r, z) = \left(\frac{\omega_0}{\omega(z)} \right)^2 \exp \left(- \frac{2r^2}{\omega^2(z)} \right) \quad (2-20)$$

correspondant au profil gaussien dans le plan transverse. La divergence du faisceau est donnée par $\theta = \lambda/\pi\omega_0$ et le paramètre de Rayleigh est :

$$z_r = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \quad (2-21)$$

Ce résultat correspond au mode fondamental du faisceau.

Il est intéressant d'appliquer la nullité de la divergence du champ. En effet, dans le cas d'un faisceau polarisé suivant la direction x, la relation, une fois intégrée, devient [2] :

$$E_z = - \int \frac{\partial}{\partial x} E_x dz \quad (2-22)$$

En particulier, dans le plan focal, on trouve la relation suivante :

$$E_z(x, y, 0) = -i \frac{2x}{k\omega_0^2} E_x(x, y, 0) \quad (2-23)$$

Le champ électrique comporte donc une composante longitudinale qui ne peut pas être négligée. On remarque en particulier que cette description en faisceaux gaussiens conduit à une composante E_z possédant une section dans le plan focal comportant deux lobes, voir Figure 2.9. Les maxima d'intensité des composantes transverse et longitudinale sont cependant très différents : $Max(E_x)/Max(E_z) = 1/0.018$.

Faisceau Gaussien

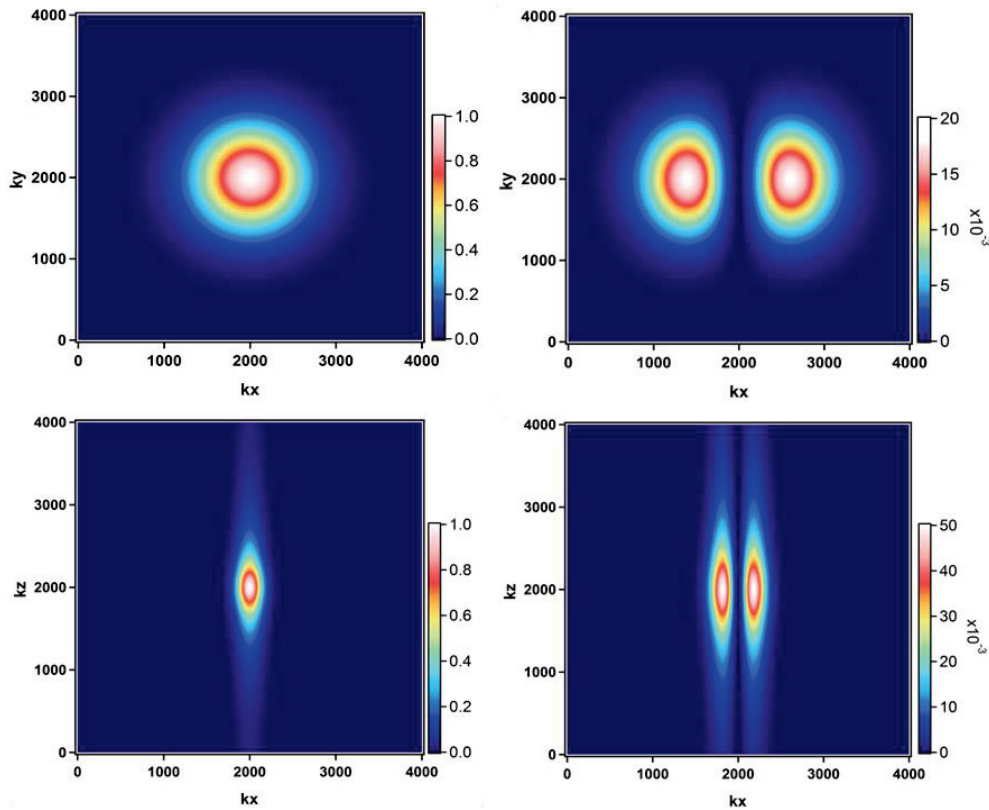


Figure 2.9 : (haut) Cartes dans le plan (x, y) des composantes E_x (gauche) et E_z (droite) dans le plan transverse à l'axe de propagation. (bas) Cartes dans le plan (x, z) des mêmes composantes E_x (gauche) et E_z (droite) le long de l'axe optique.

On remarque dans ces graphes que la composante E_x est beaucoup plus localisée que la composante E_z qui a tendance à s'étendre sur une profondeur plus importante.

La description des faisceaux gaussiens est particulièrement bien adaptée pour des faisceaux faiblement focalisés par une faible ouverture numérique. Néanmoins, une description analytique existe pour les faisceaux plus fortement focalisés [3]. À l'aide d'un traitement perturbatif, le modèle permet d'aller au-delà de l'approximation paraxiale [4-5]. La composante longitudinale du champ devient importante et ne peut être correctement décrite dans l'approximation paraxiale.

IV - Régime des faisceaux très focalisés.

C'est à la fin des années 50 que Richards et Wolf publièrent deux traités [6, 7] sur la diffraction électromagnétique dans les systèmes optiques. Le champ électromagnétique qui dans le cas de l'onde plane est contenu uniquement dans le plan XY, légèrement corrigé dans le cas des faisceaux gaussiens sous approximation paraxiale, devient caduque sous forte focalisation. La composante du champ suivant la direction de propagation n'est plus négligeable et peut devenir aussi importante que le champ transverse.

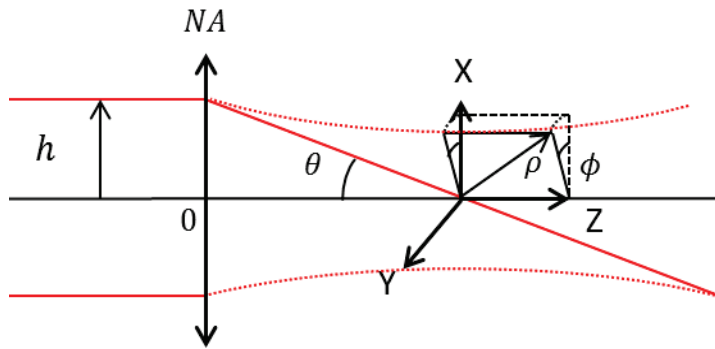


Figure 2.10 : Schéma de principe et coordonnées utilisés dans le régime des faisceaux très focalisés.

Les composantes du champ au point focal sont données par [7] :

$$E_x(u, v) = -i(I_0 + I_2 \cos(2\phi)) \quad (2-24)$$

$$E_y(u, v) = -iI_2 \sin(2\phi) \quad (2-25)$$

$$E_z(u, v) = -2I_1 \cos(\phi) \quad (2-26)$$

Les intégrales I_0 , I_1 et I_2 sont :

$$I_0(u, v) = \int_0^\alpha \sqrt{\cos(\theta)} \sin(\theta) (1 + \cos(\theta)) J_0(k\rho \sin(\theta)) \exp(ikz\cos(\theta)) d\theta \quad (2-27)$$

$$I_1(u, v) = \int_0^\alpha \sqrt{\cos(\theta)} \sin^2(\theta) J_1(k\rho \sin(\theta)) \exp(ikz\cos(\theta)) d\theta \quad (2-28)$$

$$I_2(u, v) = \int_0^\alpha \sqrt{\cos(\theta)} \sin(\theta) (1 - \cos(\theta)) J_2(k\rho \sin(\theta)) \exp(ikz\cos(\theta)) d\theta \quad (2-29)$$

avec α l'angle correspondant à l'ouverture numérique de l'objectif, θ l'angle solide contenant l'ensemble des rayons entre l'axe optique et l'angle d'ouverture de l'objectif. L'angle ϕ est l'angle polaire correspondant à une position ρ donnée, voir Figure 2.10. On observe que le champ électromagnétique possède trois composantes E_x , E_y et E_z très différentes en termes de distribution spatiale et dont l'intensité est très fortement liée à l'ouverture numérique de l'objectif. La distribution du champ E_x n'est plus circulaire dans le plan focal comme on peut l'observer usuellement sur un faisceau gaussien. Ici, la composante est allongée dans la direction y . La composante E_y forme quatre lobes d'égale intensité répartis dans une symétrie centrale. L'intensité maximale de cette composante est particulièrement faible.

Faisceau Gaussien en régime très focalisé

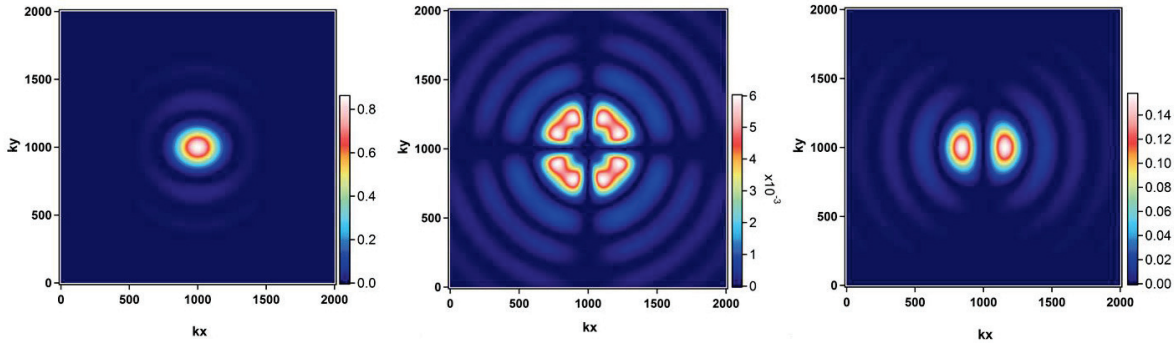


Figure 2.11 : Distribution dans le plan focal transverse (x, y) des composantes du champ E_x , E_y et E_z dans le régime des faisceaux très focalisés pour une polarisation incidente suivant l'axe E_x .

Le rapport des intensités maximales $Max(E_y)/Max(E_x) \approx 0.006/0.85$ est relativement faible. La distribution de la composante E_z forme deux lobes perpendiculaires à la polarisation d'entrée. Ces deux lobes sont particulièrement intenses, $Max(E_z)/Max(E_x) \approx 0.16/0.85$, approchant la valeur maximale de la composante E_x . Ces trois composantes permettent de déterminer l'intensité du champ total dans le plan transverse, voir Figure 2.12.

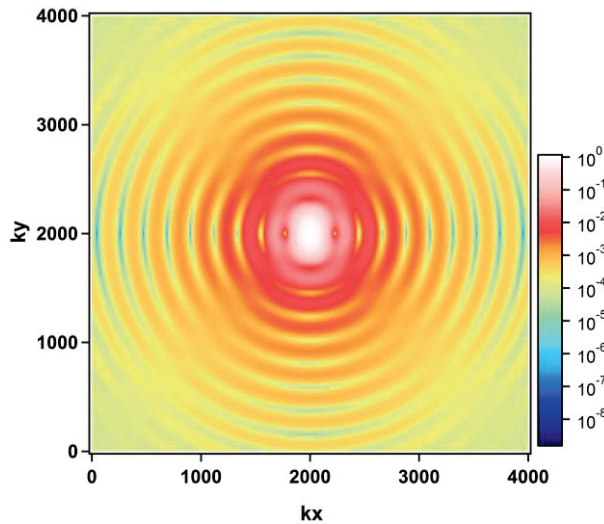


Figure 2.12 : Carte de l'intensité totale du champ dans le plan focal transverse (x, y) du faisceau.

Les simulations du champ très focalisé, Figure 2.13, montrent la distribution de la densité d'énergie électrique suivant l'axe longitudinal du faisceau.

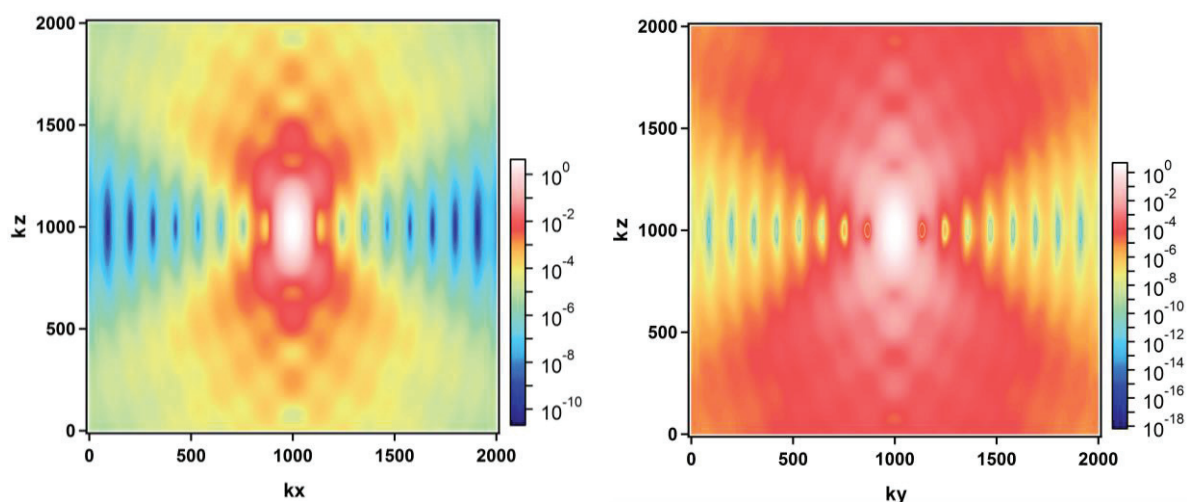


Figure 2.13 : Intensité du champ suivant les axes x et y en fonction de la profondeur z en échelle log.

La distribution de couleur suit une échelle logarithmique. La partie la plus importante de la densité électromagnétique étant localisée sur une profondeur d'environ 500 nm. La structure du champ est maintenant définie pour les objectifs de faible et de forte ouverture numérique pour une polarisation incidente rectiligne.

Bibliographie

- [1] M. Ohtsu et H. Hori, *Near-field nano-optics*, 1e éd. Springer Academic, New York, 1999

- [2] L. Novotny et B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, 1e édition, Cambridge University Press, Cambridge, 2006

- [3] D. Dangoisse, D. Hennequin et V. Zehnlé, *Les Lasers*, 2^d edition, Dunod, Paris, 2004

- [4] M. Lax, W.H. Louisell et W.B. McKnight, "From Maxwell to paraxial wave optics" *Phys. Rev. A* 11, 4, 1365-1370 (1975)

- [5] T. Takenaka, M. Yokota et O. Fukumitsu, "Propagation of light beams beyond the paraxial approximation" *J. Opt. Soc. Am. A* 2, 6, 826-829 (1985)

- [6] E. Wolf, "Electromagnetic diffraction in optical system I" *Proc. R. Soc. A* 253, 349-357 (1959)

- [7] B. Richards et E. Wolf, "Electromagnetic diffraction in optical system II. Structure of the image field in an aplanatic system" *Proc. R. Soc. A* 253, 358-379 (1959)

Chapitre 3 : Effet du substrat sur la réponse de deuxième harmonique (SHG) d'une nanoparticule unique

I - Introduction

La génération de deuxième harmonique, SHG ou *Second Harmonic Generation* de son acronyme anglais, a été découverte lors de l'expérience de Franken et coll. en 1961 [1]. Elle a été, et est encore, très largement étudiée en Physique. Elle permet par exemple d'étendre le domaine spectral des lasers [2]. De même, elle est une sonde pour les interfaces air-liquide [3], liquide-liquide [4] ou solide-liquide [5] permettant de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques dont elles sont le siège. La réponse SHG possède une forte sensibilité aux interfaces où la centrosymétrie est brisée. Nous explorons ici le cas de la plasmonique, et plus particulièrement de la plasmonique non linéaire. En effet, le confinement spatial et les possibilités d'exaltation des champs électromagnétiques procurent au processus une efficacité augmentée lors de l'excitation de plasmons. L'un des enjeux de ce domaine particulier est le développement d'échantillons constitués de nanostructures métalliques dont la forme et la taille sont optimisées. Cette ingénierie de la morphologie de ces nanostructures permet de bien contrôler les propriétés optiques de ceux-ci, dont en particulier, la réponse non linéaire. Parmi ces propriétés, on s'intéresse souvent aux Résonances de Plasmon de Surface Localisées (LSPR) résultant de l'excitation collective par une onde électromagnétique incidente des électrons de conduction du métal. Ces résonances sont à l'origine d'une exaltation des sections efficaces pour l'absorption et/ou la diffusion dans ces nanostructures en régime linéaire. En régime non linéaire, elles permettent une exaltation des courants non linéaires au sein des nanostructures, ces courants étant les sources des réponses non linéaires [6]. L'étude de ce chapitre est de décrire l'origine de ces courants dans les nanostructures métalliques plutôt que les propriétés des conditions de résonance qui permettent leur exaltation, sujet par ailleurs très développé dans la littérature.

Les précédents travaux réalisés dans l'équipe ont porté sur des nanostructures métalliques sous la forme de nanoparticules métalliques d'or ou d'argent de taille et forme contrôlée. Ici, nous étendons cette analyse aux nanoparticules déposées sur substrat et illuminées par un faisceau incident très focalisé. Les questions concernant le rôle du substrat, de la morphologie des particules ainsi que la structure spatiale du champ électromagnétique incident sont étudiées plus particulièrement.

II - Réponse HRS de nanoparticules : de la réponse d'ensemble à la nanoparticule unique

Historiquement, les premières expériences réalisées sur des microparticules d'argent en solution sont apparues dans les années 1980. En 1985 est ainsi observée pour la première fois la diffusion hyper Raman sur des microparticules d'argent [7]. Il faudra attendre 1989 [8] pour la première expérience de diffusion Hyper Rayleigh (HRS, *Hyper Rayleigh Scattering*) sur des nanoparticules. Ici, la diffusion Hyper Rayleigh est la diffusion à la fréquence harmonique, voir Figure 3.0 pour un montage standard. En processus SHG cohérent, les sources ponctuelles non linéaires, molécules ou nanoparticules, sont excitées dans l'axe de propagation du faisceau incident par l'onde à la fréquence fondamentale. Ils génèrent ainsi une réponse SHG cohérente tant que leur phase respective n'est pas aléatoire. C'est le cas ainsi dans un système solide cristallin par exemple. Dans le cadre de l'HRS et d'une réponse SHG incohérente, les sources ponctuelles en suspension ont une relation de phase aléatoire entre elles. L'émission à la fréquence harmonique est possible dans toutes les directions. Pour une suspension de nanoparticules métalliques, l'origine de la réponse non linéaire des nanoparticules métalliques est restée incomprise jusqu'à récemment. En effet, la réponse SHG de nanoparticules métalliques sphériques est nulle par symétrie dans l'approximation dipolaire électrique ce qui conduit à un paradoxe par rapport aux résultats expérimentaux qui rapportent une réponse non nulle. D'autres problèmes liés à l'agrégation des nanoparticules [9] ou des transferts de charge complexes ont aussi été discutés dans ce contexte de la recherche de l'origine de cette réponse [10]. En 1996, la réponse SHG de microparticules de polystyrène fut attribuée à la surface [11]. Néanmoins, ces particules possèdent une taille de l'ordre de la longueur d'onde.

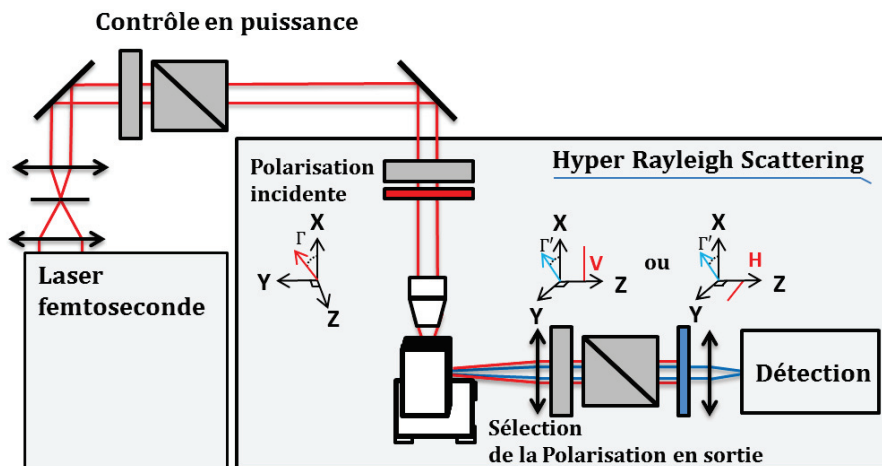


Figure 3.0 : Schéma de principe d'un montage HRS standard. Une lame demi-onde est placée juste devant un filtre rouge et la cellule contenant l'échantillon, le signal est récolté sur un bras à 90° du faisceau incident. Un cube polariseur et une lame demi-onde placés en sortie permettent de sélectionner l'état de polarisation SHG, un filtre bleu permet de filtrer le faisceau fondamental du faisceau harmonique.

Depuis, les expériences de SHG sur des nanostructures ont été très nombreuses. Ces dernières vont de l'étude de la dynamique de l'onde harmonique pour comprendre les structures moléculaires et les transferts de charges [11, 24, 29] à la plasmonique non linéaire [5]. Dans ce dernier domaine, nombre de ces expériences sur des nanoparticules ont été menées par diffusion non linéaire, en solution dans une cellule [10, 13, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28] ou dans une matrice gélifiée [29]. Dans ce dernier cas, le but est de réaliser une imagerie sans substrat. L'intérêt de ces expériences est lié à la détermination de l'origine de la réponse. En 2002, des expériences de diffusion harmonique pour des nanoparticules d'argent de 32 nm de diamètre [13] permirent de révéler l'existence d'un deuxième mode radiatif au-delà de l'approximation dipolaire. Le mode dipolaire ne suffit plus, en effet, pour expliquer les propriétés observées de la diffusion SHG des nanoparticules, notamment les diagrammes angulaires de diffusion HRS.

À la même période, Dadap et coll. [14] décrivent de manière théorique l'origine de la réponse HRS pour des petites nanoparticules. Leur approche est basée sur la théorie de Mie [15-16]. La réponse est supposée être de surface uniquement, siège de la brisure de centrosymétrie. Seuls sont conservés les deux premiers ordres du développement multipolaire. Dadap et coll. se penchent ainsi sur les règles de sélection pour comprendre les différents termes de la réponse SHG d'une nanoparticule. Ce travail

s'inspire très largement des résultats théoriques et expérimentaux obtenus pour des surfaces planes [17] ainsi que des développements réalisés sur la théorie de Mie. Dans un second travail publié en 2004 [21], Dadap et coll. traite du cas limite des nanoparticules de petite taille, limitant le développement multipolaire aux deux premiers ordres en s'inspirant des travaux préliminaires [18-20] permettant de fournir une expression analytique pour le cas d'une sphère parfaite. Cette fois, les effets quadrupolaires sont développés plus complètement car les auteurs tiennent compte non seulement des champs locaux générés par l'onde incidente à la fréquence fondamentale mais également des champs non locaux induits par les gradients de champ dans le volume de la nanoparticule. Il s'agit là des effets électromagnétiques retardés. Les mécanismes de l'émission de la SHG par des nanoparticules sont expliqués en terme de modes d'émissions et doivent respecter les relations de parité dans les milieux centrosymétriques. Au premier ordre, la diffusion harmonique dipolaire s'écrit $E_1 + E_2 \rightarrow E_1$, cette forme du processus traduit le couplage d'un mode dipolaire et d'un mode quadrupolaire, ce dernier lié au retard de champ, tout d'eux à la fréquence fondamentale, pour produire un mode d'émission dipolaire à la fréquence harmonique. De même, le processus $E_1 + E_1 \rightarrow E_2$ correspond au mode quadrupolaire d'émission de la réponse SHG lié au couplage du mode dipolaire à la fréquence fondamentale avec lui-même. Dadap et coll. montrent que la susceptibilité peut ainsi s'écrire à l'aide de deux termes. Le premier est une susceptibilité excitée localement par le champ incident tandis que le second est une susceptibilité liée aux gradients de champ donc aux effets non locaux des champs. Ce faisant, ces deux composantes de la réponse SHG peuvent être pondérées par des facteurs de champ locaux introduisant ainsi les résonances. Hors résonance, il est possible d'introduire un paramètre de diffusion noté $x = ka$ avec k le vecteur d'onde inverse de la longueur d'onde incidente, et a le rayon de la particule sphérique. Dadap et coll. montrent ainsi que la dépendance des modes retardés dépendent de ce paramètre comme x^6 , c'est-à-dire comme le volume de la particule. Des études sur la variation de l'intensité SHG avec la taille des particules ont permis de retrouver ces modes et leur dépendance. C'est en 2005 que J. Nappa et coll [23] ont mis cependant en évidence que pour les petites particules, la réponse SHG n'est pas liée au retard des champs électromagnétiques. En effet, pour de petites particules, la réponse non linéaire SHG est plutôt liée aux défauts morphologiques qui brisent la symétrie parfaite de la sphère. Dans ce cas, la dépendance de l'intensité SHG est en x^4 , c'est-à-dire

comme la surface de la particule et non pas son volume. Cette réponse est identique à celle qui peut être enregistrée pour des molécules non centrosymétriques. Ces études ne s'attachent qu'aux effets d'origine purement électrique à cause de la géométrie du système qui empêche des contributions magnétiques. La distribution angulaire des différents modes de diffusion est également très particulière. En effet, l'orientation du dipole non linéaire associé avec le mode dipolaire $E_1 + E_2 \rightarrow E_1$ est parallèle à la direction de propagation du champ incident. Lors de la rotation de la polarisation incidente, cette contribution reste alignée le long de cette direction de propagation. Elle est par conséquent invariante par rotation de la polarisation incidente. Pour une détection à angle droit de la direction de propagation, cette composante est polarisée horizontalement et est constante. La détection de la composante verticale correspondant au mode $E_1 + E_1 \rightarrow E_2$ conduira à une distribution différente modulée telle un quadrupole. La composante de l'intensité SHG polarisée suivant la direction H reste donc constante tandis que la composante polarisée suivant la direction V est modulée comme un quadrupole. A ces deux modes, s'ajoute le mode purement dipolaire due à la brisure de la symétrie sphérique parfaite de la particule. Une analyse en lumière polarisée de l'intensité SHG diffusée permet donc d'identifier les différents modes et leur poids respectifs [27]. Une telle étude peut donc être réalisée à l'aide du montage HRS standard présentée en Figure 3.0.

La nature de la réponse SHG d'une assemblée de nanoparticules métalliques en solution est incohérente. Cette propriété provient des fluctuations en orientation des nanoparticules dans la solution. En cela, cette expérience est contraire au cas des nanoparticules déposées sur un substrat et étudiées en transmission ou en rétro réflexion [16]. Dans ce dernier cas, ces fluctuations d'orientation ne sont plus possibles et la réponse doit être analysée de manière différente. Ce caractère incohérent de la réponse HRS détectée conduit à la forme suivante :

$$I_{HRS} = \frac{\epsilon_0 c}{n^2 \omega} N \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \rangle \quad (3-0)$$

Les crochets $\langle \rangle$ représentent la moyenne sur toutes les orientations prises par chacune des nanoparticules. De nombreuses expériences HRS ont été menées en mesure d'ensemble de nanoparticules métalliques [10, 11, 13, 22, 23, 24, 26]. De la même manière, ces expériences ont aussi été réalisées pour des molécules ou leurs assemblages comme les micelles [25]. Au cours de ces études d'objets non ponctuels, émettant une réponse SHG contenant une contribution dipolaire et une contribution quadrupolaire, a été introduit un paramètre, dit paramètre zêta ζ [24-25]. Son rôle est de donner le poids relatif de ces deux contributions. Ce paramètre est simplement obtenu à partir de l'équation (3-1) écrite pour faire apparaître l'angle de la polarisation incidente de manière explicite :

$$I_{HRS}^{\Gamma} = a^{\Gamma} \cos^4 \gamma + b^{\Gamma} \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma + c^{\Gamma} \sin^4 \gamma \quad (3-1)$$

avec l'angle γ l'angle de la polarisation incidente. Les coefficients sont obtenus expérimentalement à partir de l'intensité I_{HRS} polarisée V ou H. On obtient alors deux jeux de trois coefficients. Ces derniers s'écrivent pour la polarisation verticale comme :

$$a^V = GNI_{\omega}^2 \langle \beta_{xxx} \beta_{xxx}^* \rangle \quad (3-2)$$

$$b^V = GNI_{\omega}^2 \langle 4\beta_{xxy} \beta_{xxy}^* + 2\beta_{xxx} \beta_{xyy} \rangle \quad (3-3)$$

$$c^V = GNI_{\omega}^2 \langle \beta_{xyy} \beta_{xyy}^* \rangle \quad (3-4)$$

et pour la polarisation horizontale comme :

$$a^H = GNI_{\omega}^2 \langle \beta_{zxx} \beta_{zxx}^* \rangle \quad (3-5)$$

$$b^H = GNI_{\omega}^2 \langle 4\beta_{zxy} \beta_{zxy}^* + 2\beta_{zxx} \beta_{zyy} \rangle \quad (3-6)$$

$$c^H = GNI_{\omega}^2 \langle \beta_{ZYY} \beta_{ZYY}^* \rangle \quad (3-7)$$

La constante G est un préfacteur rassemblant les constantes générales. Ces facteurs dépendent aussi des moyennes sur les orientations des composantes de l'hyperpolarisabilité β des nanoparticules. Enfin, N est le nombre de nanoparticules par unité de volume. Pour la polarisation V, le paramètre ζ^V est défini par :

$$\zeta^V = \frac{b^V - (a^V + c^V)}{b^V} \quad (3-8)$$

et il décrit ainsi le poids des réponses dipolaire et quadrupolaire. Puisque pour les effets retardés seul la contribution quadrupolaire apparaît dans cette état de polarisation, la contribution dipolaire est associée aux effets de brisure de la centrosymétrie parfaite de la forme sphérique. Les coefficients a^V, b^V et c^V s'obtiennent graphiquement à l'aide des graphes polaires de la diffusion HRS, voir Figure 3.1.

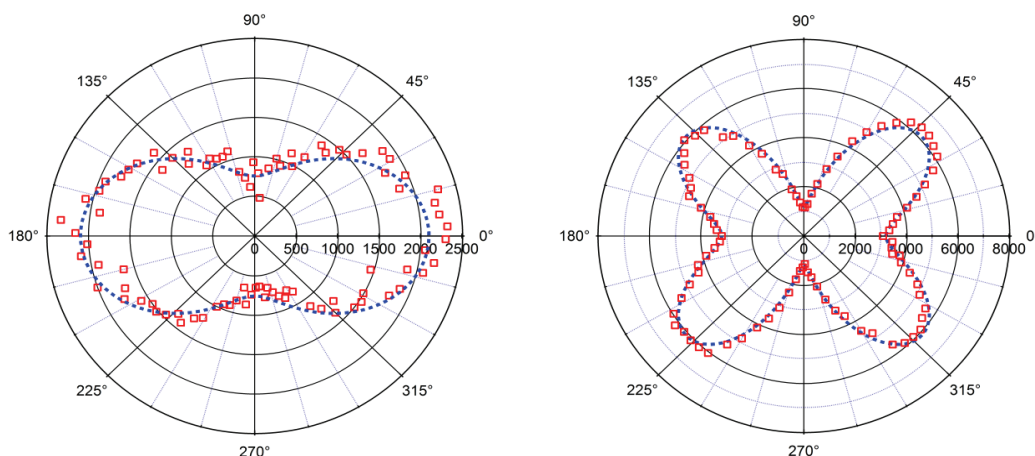


Figure 3.1 : Graphes polaires de la diffusion HRS polarisée V pour des nanoparticules d'or de diamètre 5 nm (gauche) et 80 nm (droite). La courbe bleue représente l'ajustement expérimental par l'équation (3-1).

Le paramètre ζ^V est nul dans le cas d'une réponse dipolaire pure associée aux défauts de sphéricité des nanoparticules. Ainsi, l'ajustement réalisé sur les particules de 5 nm de diamètre donne le Tableau 3.3 suivant :

	Valeur	Incertitude
a^V	2102	34.8
b^V	2694.7	138
c^V	762.63	35.4

Tableau 3.3 : Coefficient de l'ajustement par la fonction (3-1) de la figure HRS de diffusion pour des nanoparticules d'or de 5 nm de diamètre, voir Figure 3.1 (gauche).

Nous obtenons ici $\zeta^V = -0.06$ soit une valeur proche de la valeur nulle attendue. En effet, pour une nanoparticule de 5 nm de diamètre, les effets retardés sont négligeables et seuls dominent les effets de symétrie. A contrario, le paramètre ζ^V est égal à l'unité pour une réponse purement quadrupolaire, attendue pour une particule sphérique parfaite. De la même façon que précédemment, on peut ajuster la distribution polaire de nanoparticules de 80 nm décrite par la Figure 3.1 à l'aide de l'équation (3-1) donnant la Tableau 3.4 suivant :

	Valeur	Incertitude
a^V	3203.3	47.3
b^V	19846	190
c^V	1218	48.2

Tableau 3.4 : Coefficient de l'ajustement par la fonction (3-1) de la figure HRS de diffusion pour des nanoparticules d'or de 80 nm, voir Figure 3.1 (droite).

Le coefficient ζ^V dans ce cas est $\zeta^V = 0.78$. Il apparaît que les effets de symétrie ne sont pas totalement perdus, même pour un tel diamètre de nanoparticule.

Dans le cas de la polarisation horizontale de la réponse HRS, un paramètre similaire, le paramètre ζ^H , peut-être construit pour déterminer le poids des contributions dipolaire et octupolaire. Dans ce cas, la réponse dipolaire contient à la fois

le mode retardé et le mode de brisure de symétrie. Les deux sont indépendantes de la polarisation incidente. Ce coefficient s'écrit comme:

$$\zeta^H = \frac{(a^H - c^H)}{(a^H + c^H)} \quad (3-9)$$

Pour une réponse parfaitement dipolaire, donc sans contribution octupolaire, le paramètre ζ^H est nul [27]. L'écart à l'unité indique alors le poids relatif de la contribution octupolaire.

Le paramètre ζ^V peut-être développé en puissance du rayon de la nanoparticule. En effet, le quadrupole provient d'un développement en puissance du rapport entre le rayon de la nanoparticule et de la longueur d'onde. Ainsi, ce paramètre devient [25] :

$$\zeta^V = \frac{\kappa a^2}{1 + \kappa a^2} \quad (3-10)$$

avec κ une constante pouvant être déterminée expérimentalement et a le rayon de la nanoparticule sphérique.

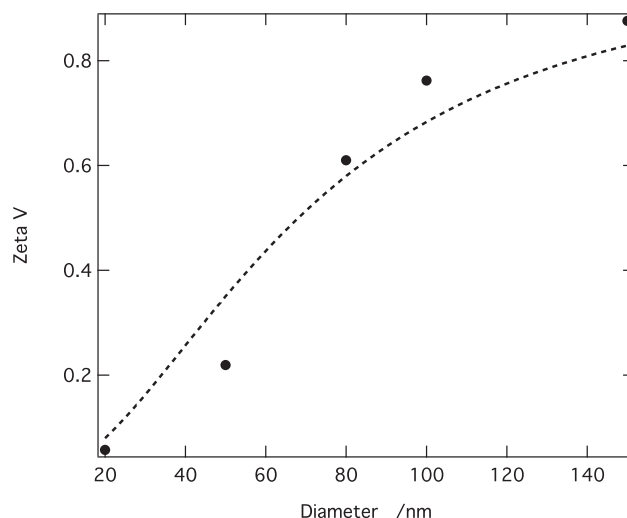


Figure 3.2 : Paramètre ζ^v pour des nanoparticules d'or en fonction du diamètre : (disques noirs) valeurs expérimentales provenant de la référence [25], (pointillés) ajustement par la relation (2-9).

Ainsi, pour des nanoparticules d'or de 80 nm de diamètre, les contributions dipolaires et quadrupolaire sont proches du même poids. La valeur de 0.6 indique que le quadrupole domine très légèrement. Cette valeur diffère légèrement de la valeur expérimentale obtenue ci-dessus. Il est probable que la synthèse des nanoparticules joue un rôle appréciable. Pour des tailles inférieures à 70 nm environ, la réponse dipolaire domine alors que c'est très largement l'inverse pour des tailles approchant ou dépassant 100 nm de diamètre.

Ces expériences ont permis de comprendre les mécanismes à l'origine de la diffusion non linéaire SHG des nanoparticules. De nombreuses questions restent néanmoins en suspens telles que le rôle et l'influence de la chimie de surface. En effet, les nanoparticules en solution ne sont qu'exceptionnellement des nanoparticules nues sans adsorbat. Des molécules stabilisatrices telles que des citrates sont souvent utilisées pour une bonne dispersion des nanoparticules en phase liquide. De même, le milieu environnant dans lesquelles celles-ci sont plongées, solution aqueuse [28], matrice gélifiée [29], etc... joue un rôle dans cette réponse non linéaire. Des expériences préliminaires sur des acides aminés [30] ont montré que ces molécules biologiques émettent peu à la fréquence harmonique. Elles pourraient être couplées à des sondes afin d'améliorer leur réponse non linéaire. L'expérience entre des nanoparticules d'or

couplées à des acides aminés comme la Tyrosine a clairement montré qu'une modification de la réponse non linéaire, et plus particulièrement son intensité avait lieu, voir Figure 3.3. La réponse est ici celle des nanoparticules de 80 nm de diamètre en interaction avec la Tyrosine. Cette réponse est inférieure à la réponse des deux partenaires sans interaction.

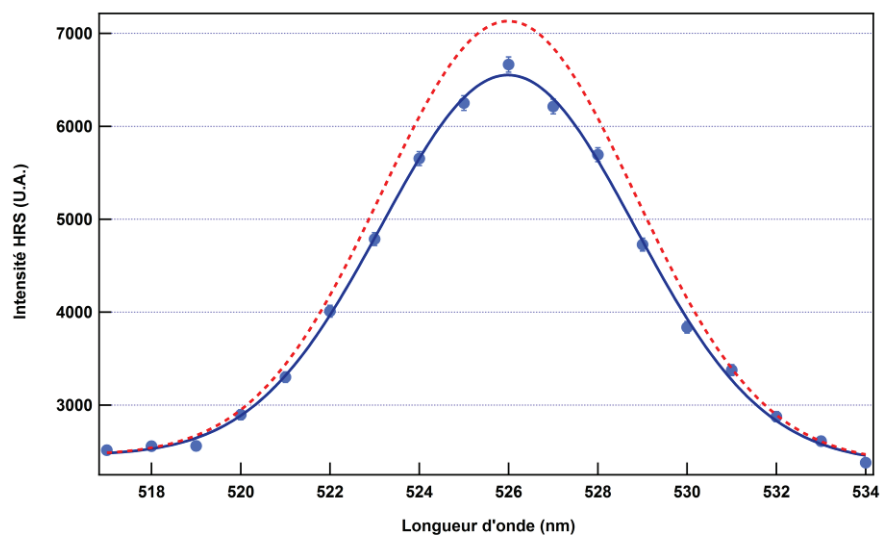


Figure 3.3 : Monochromaticité d'un mélange de nanoparticules sphériques de 80 nm de diamètre en présence de Tyrosine. La courbe rouge traduit la réponse théorique attendue sans interaction.

La courbe bleue est ajustée sur les points expérimentaux. Les barres d'erreurs sont majoritairement confondues avec le point. La longueur d'onde incidente est $\lambda = 1025 \text{ nm}$ plaçant l'échantillon hors résonance plasmon.

La réponse dipolaire pure non retardée des nanoparticules métalliques provient de l'écart à la réponse parfaite induite par les défauts pour des nanoparticules sphériques [31-33]. Néanmoins, l'analyse statistique de ces défauts n'a jamais été réalisée auparavant. Une telle analyse nécessite une approche par particule unique. Cette question sera étudiée en déposant les nanoparticules sur un substrat.

III - Génération de deuxième harmonique d'une nanoparticule unique

L'utilisation de lasers femtosecondes en optique non linéaire permet d'avoir accès à des puissances crêtes importantes tout en gardant une énergie par impulsion modeste.

Cette combinaison permet ainsi de produire des effets non linéaires sur des systèmes dont la taille est nanométrique tout en limitant l'endommagement par effets thermiques. En combinant ces sources lasers avec des systèmes de détection très sensibles, fonctionnant en comptage de photons, la réponse non linéaire d'échantillons de nanoparticules de plus en plus dilués est accessible. À l'aide d'analyses statistiques adaptées [30], la réponse non linéaire d'une nanoparticule d'or unique a finalement été obtenue. Plus tard, la réponse non linéaire détaillée de nanoparticules d'or résolue en polarisation [29], pour des diamètres allant de 50 à 150 nm, a été réalisée. Ces expériences posent de nombreuses questions. En effet, l'accès à la réponse non linéaire d'une nanoparticule unique entraîne une grande finesse dans l'établissement de la relation morphologie-réponse pour chaque nanoparticule. Une telle approche ne peut être naturellement obtenue dans une mesure d'ensemble, car un nombre très important de nanoparticules est observé simultanément.

1. Origine des sources de champs non linéaires dans une nanoparticule métallique centrosymétrique éclairée dans le régime des faisceaux focalisés.

L'origine de la réponse non linéaire à la fréquence du second harmonique a très largement été étudiée au cours de ces dernières décennies [12, 21, 23, 26, 34, 35, 36]. Toutefois, un grand nombre de ces modèles sont réalisés dans le cadre de l'approximation de Rayleigh-Gans-Debye (RGD), approximation dans laquelle l'indice optique des nanoparticules est peu différent de celui du milieu environnant. Cependant, une telle approximation est mal adaptée au cas des nanoparticules métalliques qui absorbent beaucoup. Un modèle a cependant été proposé récemment [35] s'appuyant sur la théorie de Mie. Le calcul des contributions à la fois surfaciques et volumiques de la réponse SHG d'une nanoparticule unique est obtenu pour une onde plane incidente. Un second modèle, celui de Huo et coll. [36], traite de l'excitation de la nanoparticule par une onde incidente très focalisée. Il développe une solution pour la polarisation non linéaire de surface et de volume même si l'approximation initiale est de type RGD. Le modèle que nous retiendrons ici est le second modèle car une modélisation par onde plane ne permet

pas de décrire les effets observés dans les travaux expérimentaux présentés ici. Ce sera par conséquent le modèle développé par Huo et coll. qui sera décrit dans les prochaines pages même si celui-ci est réalisé sous approximation RGD.

La polarisation non linéaire à la fréquence harmonique d'une nanoparticule sphérique s'écrit [12, 21] comme :

$$\mathbf{P}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_p) = \mathbf{P}_e^{(2\omega)}(\mathbf{r}_p) + \mathbf{P}_s^{(2\omega)}(\mathbf{r}_p) + \mathbf{P}_b^{(2\omega)}(\mathbf{r}_p) \quad (3-11)$$

Les trois termes de polarisation sont la polarisation dipolaire électrique de volume, la polarisation dipolaire électrique de surface et enfin la polarisation quadrupolaire électrique de volume, fonction du gradient du champ électromagnétique incident. Ces gradients deviennent relativement intenses en régime des faisceaux très focalisés. Une fois ces termes de polarisation non linéaire développés, l'équation (3-11) s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_p) = & \chi_b^{(2\omega)} : \mathbf{E}(\mathbf{r}_p) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_p) + \chi_s^{(2\omega)} : \mathbf{E}(\mathbf{r}_p) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_p) \cdot \delta(\mathbf{r}_p - h(\mathbf{r}_p)) \\ & + \chi_b'^{(2\omega)} \div \mathbf{E}(\mathbf{r}_p) \cdot \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_p) \end{aligned} \quad (3-12)$$

Dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, la polarisation non linéaire provient uniquement des deux premiers termes. Ces termes, calculés en un point du milieu non linéaire, ne dépendent que du champ fondamental en ce même point. La réponse est dite dans ce cas réponse locale. Le troisième terme de l'expression (3-12) tient compte des gradients du champ. Ce terme détermine la réponse non locale. L'or étant un milieu matériel dont la structure cristalline est centrosymétrique, le tenseur de susceptibilité de second ordre est nul : $\chi_b^{(2)} = 0$. Dans l'approximation dipolaire, seul le terme de surface est non nul, car la surface de la nanoparticule est une région de l'espace non centrosymétrique. Le terme de gradient dans le volume de la polarisation non

linéaire persiste également car la susceptibilité correspondante est un tenseur de rang quatre et non plus trois.

2. Au-delà de l'approximation dipolaire : prise en compte des effets de gradient de champs

Il est possible d'explicitier les différents termes du tenseur de susceptibilité quadratique en ne gardant que les termes non nuls. Ces derniers s'écrivent sous la forme $\chi_{\perp\perp\perp}^{(2\omega)}$, $\chi_{\perp\parallel\parallel}^{(2\omega)}$ et $\chi_{\parallel\parallel\perp}^{(2\omega)} = \chi_{\parallel\perp\parallel}^{(2\omega)}$. Le premier indice donne l'orientation de la polarisation du champ à la fréquence harmonique, les deux derniers représentent les champs incidents à la surface. Ainsi, \perp signifie que le champ de l'onde est perpendiculaire à la surface et \parallel que le champ est parallèle à celle-ci. Le terme dipolaire électrique de surface de la polarisation non linéaire peut être développé pour une surface isotrope :

$$P_{s,i}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_p) = \delta(\mathbf{r}_p - a) \sum_j \sum_m E_j E_m (\delta_{j,i} \chi_{\parallel\perp\parallel} s_m + \delta_{j,m} \chi_{\perp\parallel\parallel} s_i + \chi' s_i s_j s_m) \quad (3-13)$$

avec :

$$s_x = \sin(\theta) \cos(\phi) \quad (3-14)$$

$$s_y = \sin(\theta) \sin(\phi) \quad (3-15)$$

$$s_z = \cos(\theta) \quad (3-16)$$

Les facteurs s_x , s_y et s_z sont les coordonnées du vecteur position en coordonnées sphériques dans le laboratoire. Dans la notation des trois éléments non nuls et indépendants de la surface isotrope, les deux derniers indices correspondent au champ

incident tandis que le premier indice correspond au champ émergent. Le facteur χ' s'écrit [37] :

$$\chi' = \chi_{\perp\perp\perp} - \chi_{\perp\parallel\parallel} - \chi_{\parallel\perp\parallel} \quad (3-17)$$

Il a été montré dans le passé [38,39] que, pour une excitation par une onde plane ou avec un objectif de faible ouverture numérique, l'élément dominant de la susceptibilité quadratique est $\chi_{\perp\perp\perp}$ qui est encore noté dans la littérature $\chi_{\hat{n}\hat{n}\hat{n}}$. Cet élément décrit une non linéarité couplant la composante normale du champ incident avec la composante normale du champ harmonique. Cette direction normale est la direction le long de laquelle la brisure de symétrie due à la surface apparaît. Cependant, dans le cas de faisceaux très focalisés, nous conserverons les termes tangentiels par précaution. Le terme de polarisation quadrupolaire électrique non locale de volume s'écrit aussi comme la somme de plusieurs contributions [21, 27, 35] :

$$\mathbf{P}_{b,i}^{2\omega}(\mathbf{r}_p) = \mathbf{P}_{\gamma,i}^{2\omega}(\mathbf{r}_p) + \mathbf{P}_{\delta',i}^{2\omega}(\mathbf{r}_p) + \mathbf{P}_{\beta,i}^{2\omega}(\mathbf{r}_p) + \mathbf{P}_{\zeta,i}^{2\omega}(\mathbf{r}_p) \quad (3-18)$$

Les termes $\mathbf{P}_{\gamma,i}^{2\omega}(\mathbf{r}_p)$, $\mathbf{P}_{\delta',i}^{2\omega}(\mathbf{r}_p)$, $\mathbf{P}_{\beta,i}^{2\omega}(\mathbf{r}_p)$ et $\mathbf{P}_{\zeta,i}^{2\omega}(\mathbf{r}_p)$ s'écrivent respectivement [40]:

$$\mathbf{P}_{\gamma,i}^{2\omega}(\mathbf{r}_p) = \gamma \nabla_i (E(\mathbf{r}_p) \cdot E(\mathbf{r}_p)) \quad (3-19)$$

$$\mathbf{P}_{\delta',i}^{2\omega}(\mathbf{r}_p) = \delta' \left((E(\mathbf{r}_p) \cdot \nabla) E_i(\mathbf{r}_p) \right) \quad (3-20)$$

$$\mathbf{P}_{\beta,i}^{2\omega}(\mathbf{r}_p) = \beta (\nabla \cdot E) E_i(\mathbf{r}_p) \quad (3-21)$$

$$\mathbf{P}_{\zeta,i}^{2\omega}(\mathbf{r}_p) = \zeta E_i(\mathbf{r}_p) \nabla_i E_i(\mathbf{r}_p) \quad (3-22)$$

Où les différents coefficients $\beta, \gamma, \delta, \zeta$ étant les poids respectifs des différentes contributions et étant des combinaisons linéaires des éléments du tenseur de la susceptibilité non linéaire correspondante. Ces différents termes ont des propriétés physiques propres :

- Le terme $\mathbf{P}_{\gamma,i}^{2\omega}(\mathbf{r}_p) = \gamma \nabla_i (\mathbf{E}(\mathbf{r}_p) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_p))$ est non nul sauf si la polarisation incidente est circulaire,
- Le terme $\mathbf{P}_{\delta',i}^{2\omega}(\mathbf{r}_p)$ est non nul dès lors que l'on considère une excitation par une onde plane dans le milieu matériel,
- le terme $\mathbf{P}_{\beta,i}^{2\omega}(\mathbf{r}_p)$ est nul car si la détection s'effectue en champ lointain, on peut admettre avec les équations de Maxwell que $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$,
- le terme $\mathbf{P}_{\zeta,i}^{2\omega}(\mathbf{r}_p)$ est nul dans les milieux isotropes et non nul dans les milieux anisotropes.

Dans la géométrie expérimentale où le faisceau incident est fortement focalisé, l'onde plane ne peut décrire le système rigoureusement. Les termes $\mathbf{P}_{\gamma,i}^{2\omega}(\mathbf{r}_p)$ et $\mathbf{P}_{\delta',i}^{2\omega}(\mathbf{r}_p)$ doivent ainsi être conservés car non nuls. De plus, l'or constituant les nanoparticules étant un milieu matériel centrosymétrique, le terme d'anisotropie disparaît. Seuls deux termes sont retenus dans l'expression des composantes de la polarisation non linéaire quadrupolaire :

$$\mathbf{P}_{b,i}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_p) = \mathbf{P}_{\gamma,i}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_p) + \mathbf{P}_{\delta',i}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_p) \quad (3-23)$$

Pour la polarisation non linéaire totale, on obtient donc :

$$\mathbf{P}_{tot,i}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_p) = \mathbf{P}_{s,i}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_p) + \mathbf{P}_{\gamma,i}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_p) + \mathbf{P}_{\delta',i}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_p) \quad (3-24)$$

Le terme $P_{\delta,i}^{2\omega}$ est discutable. Nombre de modèles n'en tiennent pas compte dans le calcul des champs harmoniques, notamment car l'excitation est considérée par onde plane [21, 27, 35]. Cependant, en régime de faisceaux très focalisés, les gradients du champ fondamental jouent un rôle non négligeable. Plus l'ouverture numérique de l'objectif augmente et plus la contribution $P_{\delta,i}^{(2\omega)}$ grandit jusqu'à atteindre le même ordre de grandeur que le terme de polarisation non linéaire $P_{\gamma,i}^{(2\omega)}$ qui est la contribution de volume dominante pour des nanoparticules d'or sphériques [36].

3. Microscopie de nanoparticules uniques d'or déposées sur substrat

Dans le passé, les expériences de diffusion de deuxième harmonique ont été réalisées pour des nanoparticules métalliques, notamment d'or, en suspension dans des solutions aqueuses. Les expériences étaient effectuées sous excitation en régime de faible focalisation. Ces expériences ont en particulier été effectuées en milieu homogène de sorte que le milieu environnant ne perturbe pas la symétrie des nanoparticules.

Dans cette partie, ces nanoparticules métalliques seront déposées sur un substrat de silice fondue. Ce substrat possède une très faible section efficace pour la génération de deuxième harmonique. Le but est ici de déterminer l'origine de la réponse non linéaire SHG en présence de ce substrat, dans le même formalisme qu'en l'absence de ce substrat. Le milieu environnant sera l'air. Les expériences sont réalisées à température ambiante. La géométrie de l'expérience comportera cependant une excitation en régime des faisceaux très focalisés.

Les échantillons ont été obtenus par dispersion de gouttes d'une solution de nanoparticules d'or (BBI) dont la dispersion en taille est de l'ordre de 10%. Ces solutions sont initialement fortement diluées à l'aide d'eau millipore puis déposées sur le substrat en silice fondue. Une tournette permet de disperser les nanoparticules afin d'éviter dans la mesure du possible l'agglomération des nanoparticules.

a. Réponse d'une nanoparticule unique d'or de 150 nm éclairée dans le régime des faisceaux très focalisés

Les nanoparticules de 150 nm de diamètre ont été déposées sur le substrat de silice fondue. Une image de la réponse non linéaire SHG est montrée sur la Figure 3.4. On observe clairement deux pics d'intensité inégale centrés sur la nanoparticule. Ces deux pics semblent appartenir à la même structure.

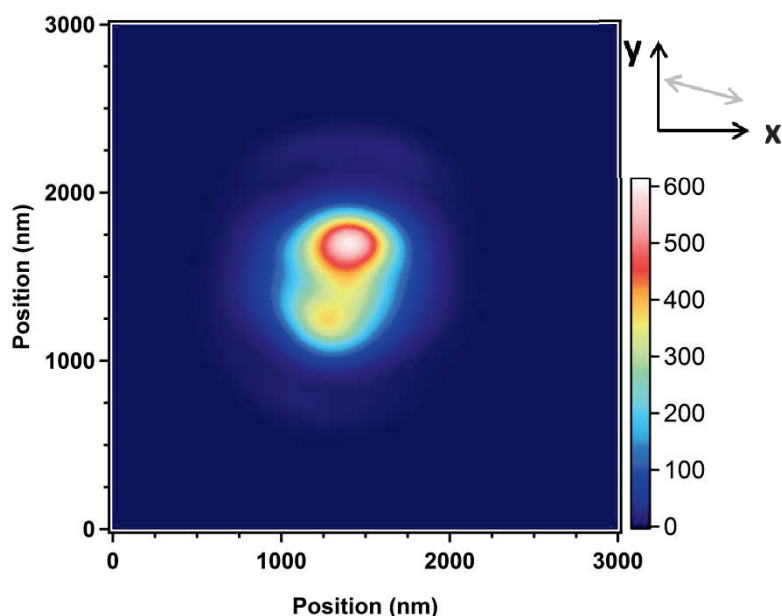


Figure 3.4 : Image SHG d'une nanoparticule unique d'or de 150 nm de diamètre déposée sur un substrat de silice fondue dans le régime des faisceaux très focalisés. La polarisation incidente est indiquée par la flèche dans l'insert. L'ouverture numérique de l'objectif est NA=1.25. La puissance incidente est de 1.5 mW

Cette image expérimentale comporte une structure double qui ne correspond pas à ce que l'on peut attendre d'une réponse associée à l'excitation de la composante transverse du champ incident. Cette composante ne présente en effet qu'une structure unique. En raison de l'intense focalisation par l'objectif à forte ouverture numérique, la polarisation non linéaire exprime en fait, en plus de la composante transverse, la composante longitudinale E_z du champ électromagnétique. Les deux lobes dominant l'image SHG semblent en effet provenir des deux lobes de la composante longitudinale E_z . Cette observation indiquerait donc que la réponse SHG est dominée par un couplage de la non linéarité de la nanoparticule avec la composante E_z du champ incident en plus

des composantes transverses. La non-linéarité longitudinale provient d'un dipôle orienté dans la direction de propagation du faisceau incident et correspondant à une non linéarité due à l'effet du substrat. L'inégalité des deux pics est probablement due dans ce cas à la composante transverse résiduelle qui s'ajoute à la réponse. Cette composante résiduelle est a priori produite par une symétrie sphérique imparfaite de la nanoparticule. Il a été montré récemment que l'utilisation d'un émetteur dipolaire ponctuel tel qu'une molécule unique ou un ion sondait la structure spatiale du champ incident [41, 42, 43]. L'analyse des différentes composantes du champ émis en régime de faisceaux très focalisés permet même de connaître l'orientation du dipôle par imagerie défocalisée [41]. De même, des champs incidents préparés dans des états de polarisations exotiques peuvent être imagés par ces sondes [45]. L'image SHG obtenue pour des nanoparticules métalliques permet de la même manière que les exemples cités plus haut, de sonder le champ incident. Il reste toute fois une difficulté à surmonter : la structure de la réponse présente une rotation de 90° par rapport à la polarisation du champ incident. L'origine exacte de la réponse SHG n'est donc pas tout à fait clarifiée à ce stade.

L'intensité SHG a été caractérisée spectralement afin de vérifier la nature monochromatique à la longueur d'onde moitié de la longueur d'onde incidente. Un spectre, voir Figure 3.5, a été réalisé sur la gamme spectrale allant de 400 à 450 nm. Un pic SHG apparait clairement sans fond continu de luminescence indiquant que seule l'intensité SHG a été détectée lors de l'imagerie.

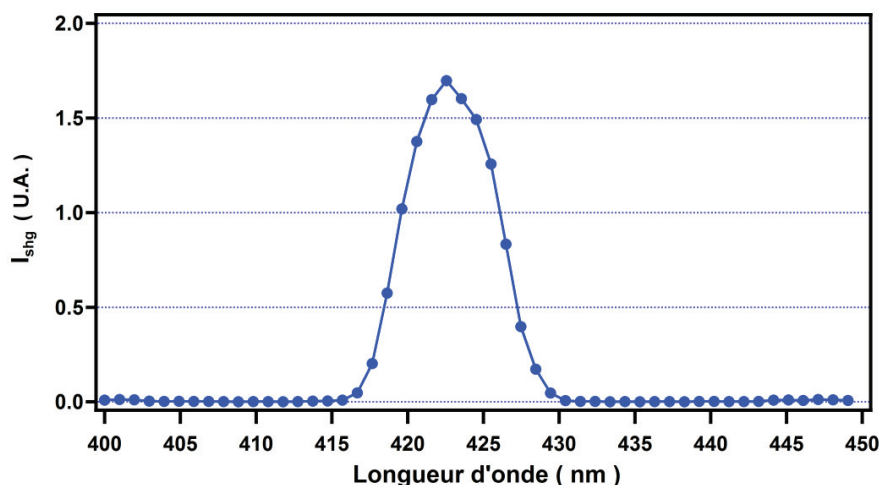


Figure 3.5 : Spectre de la réponse SHG d'une nanoparticule unique d'or de 150 nm de diamètre illuminée par un laser de pompe femtoseconde à la longueur d'onde de 840 nm. Le fond plat traduit une absence de photoluminescence tandis que le comportement gaussien à une fréquence proche de la fréquence double de la pompe indique un pic SHG dont la largeur est due à la monochromaticité de l'onde.

Une coupe de la distribution de l'intensité SHG, voir Figure 3.6, est présentée suivant les axes parallèles et perpendiculaires à la direction des pics. Une forte dissymétrie de l'intensité suivant les deux directions est bien confirmée.

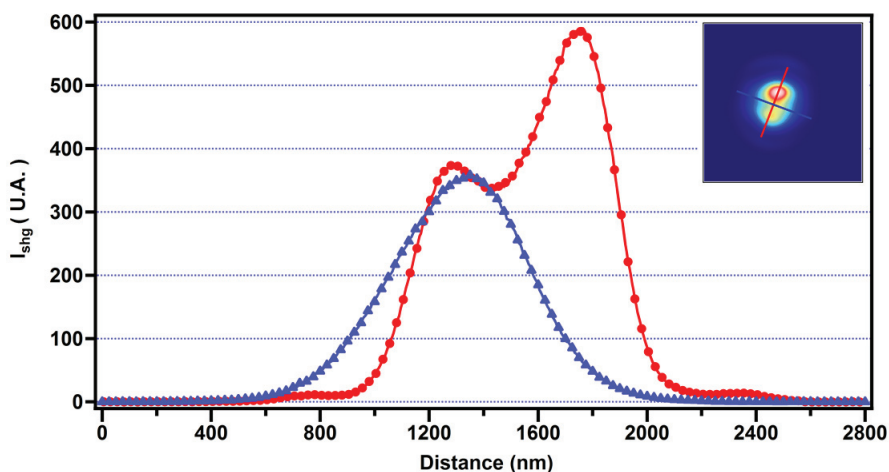


Figure 3.6 : Profil de l'intensité SHG d'une nanoparticule unique d'or de 150 nm de diamètre présentée Figure 3.4. L'insert présente l'orientation des profils.

La distribution de l'intensité SHG présente aussi une évolution en fonction de la polarisation incidente, voir Figure 3.7. Les deux lobes initiaux s'orientent suivant la

direction perpendiculaire à la polarisation du faisceau incident. L'axe liant ces lobes intenses suit donc l'orientation perpendiculaire à la polarisation du champ incident. Cette figure de la distribution de l'intensité SHG n'est donc pas uniquement liée à la nonlinéarité due à la morphologie de la nanoparticule.

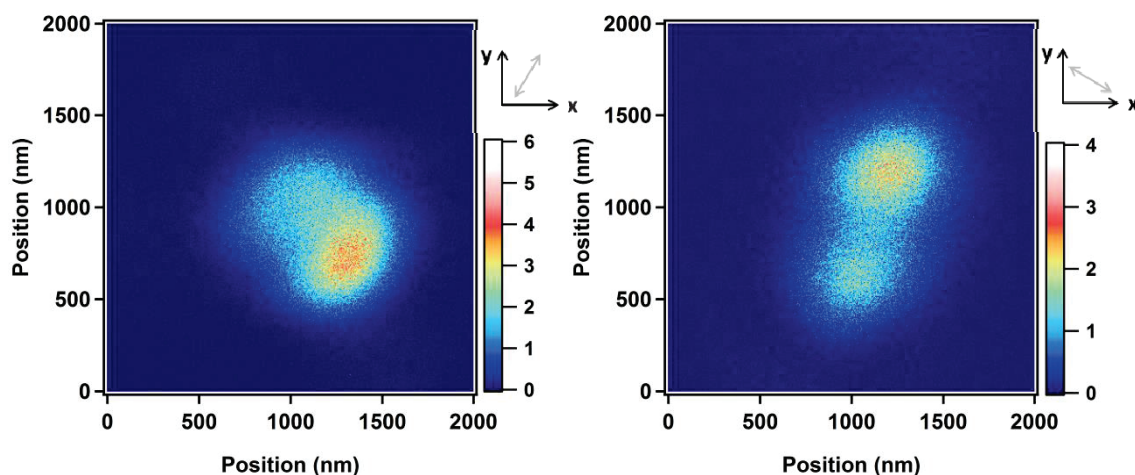


Figure 3.7 : Image SHG d'une nanoparticule unique d'or de 150 nm de diamètre déposée sur un substrat de silice fondue. La puissance incidente est de 1.5 mW. La polarisation incidente dans le plan transverse est indiquée en insert.

Ces premiers résultats sont ainsi relativement similaires aux résultats obtenus par Bouhelier et coll. [42,44] pour la réponse SHG d'une pointe d'or, à l'exception de la rotation des lobes de 90° par rapport à la polarisation incidente. Dans leurs travaux, l'observation d'une réponse SHG associée à la composante longitudinale du champ incident est expliquée par la symétrie de la pointe métallique imagée. L'observation, semble donc relativement identique à la configuration présente : une particule de diamètre aussi important présente en effet une symétrie semblable à celle d'une pointe du même matériau. Néanmoins, la présence du substrat qui brise lui aussi la symétrie longitudinale joue certainement un rôle important. La réponse SHG ne peut être dipolaire compte tenu de la taille de la nanoparticule par rapport à la longueur d'onde incidente. Enfin, l'absorption dans la particule du champ incident disymétrise la réponse de surface. Ce résultat nous conduit par conséquent à effectuer une étude en taille de cette réponse SHG.

b. Étude en taille de la réponse SHG d'une nanoparticule unique.

Des échantillons de nanoparticules d'un diamètre de 80 et 50 nm ont été préparés dans les mêmes conditions que précédemment et les images correspondantes enregistrées, là aussi en modifiant l'angle de la polarisation du champ incident, voir Figure 3.8 et Figure 3.11. Un comportement similaire aux nanoparticules métalliques de 150 nm est observé pour les nanoparticules de 80 nm de diamètre. L'axe reliant les deux lobes coïncide cependant avec la polarisation du champ incident. Ces deux pics ne sont pas non plus de même intensité SHG. Par contre, pour les nanoparticules de 50 nm de diamètre, Figure 3.12 un seul pic est observé et non plus deux. La taille de la nanoparticule joue donc un rôle essentiel.

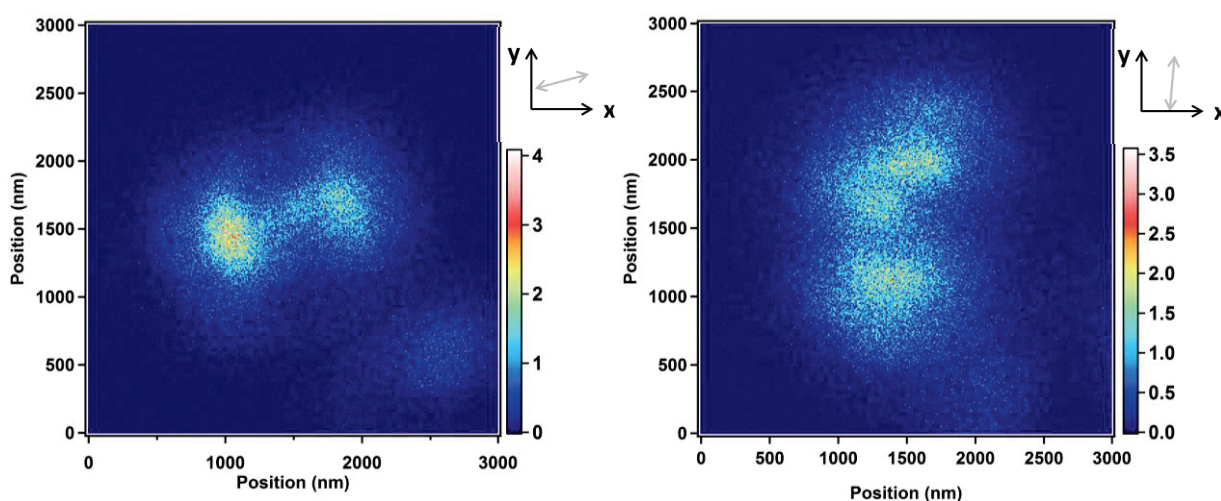


Figure 3.8 : Image de l'intensité SHG pour une nanoparticule unique d'or de 80 nm de diamètre pour deux polarisations (droite) verticale, (gauche) horizontale.

Pour mettre en évidence ces deux lobes, des coupes présentées sur la Figure 3.9 montrent l'intensité SHG suivant la direction de l'axe passant par les deux pics d'intensité pour les deux cas de polarisation. On note en particulier que l'étendue de l'ensemble de la distribution SHG est approximativement identique dans les deux cas.

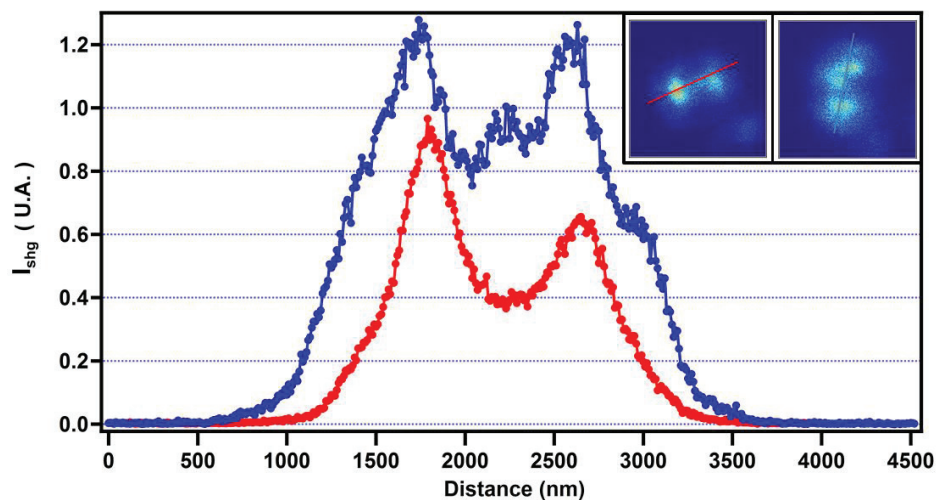


Figure 3.9 : Profils de l'intensité SHG pour une nanoparticule d'or de 80 nm de diamètre. La courbe rouge est une coupe pour une polarisation incidente horizontale et la courbe bleue pour une polarisation verticale.

Les deux profils présentent bien deux maxima correspondant aux deux lobes d'intensité SHG mis en évidence sur la Figure 3.8 . Cependant, le profil horizontal montre clairement les deux pics alors que le profil vertical n'est pas aussi marqué. Cette différence provient très probablement de la compétition entre la réponse non linéaire longitudinale et la réponse non linéaire transverse particulièrement modulée par les défauts de la forme de la nanoparticule. Si l'on observe la zone centrale entre les deux maxima d'intensité, nous observons aussi une différence de contraste avec les maxima lorsque la polarisation incidente tourne. La raison probable est aussi très certainement cette compétition entre les deux origines de la réponse, voir Figure 3.10.

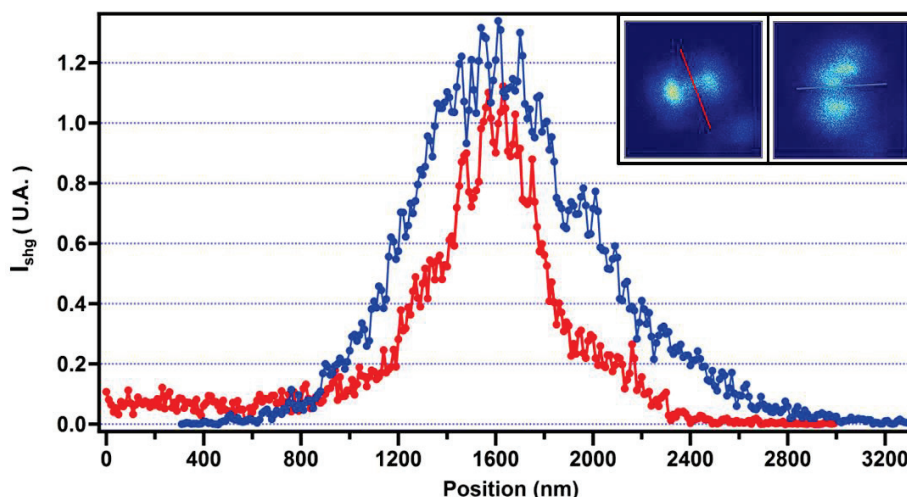


Figure 3.10 : Profils d'intensité SHG pour une nanoparticule unique de 80 nm de diamètre. La courbe rouge est une coupe pour une polarisation incidente verticale et la courbe bleue pour une polarisation horizontale.

Une autre expérience sur le même échantillon, mais dans une autre zone présentée Figure 3.11, montre que la distribution de l'intensité SHG ne présente pas une évolution simple à comprendre.

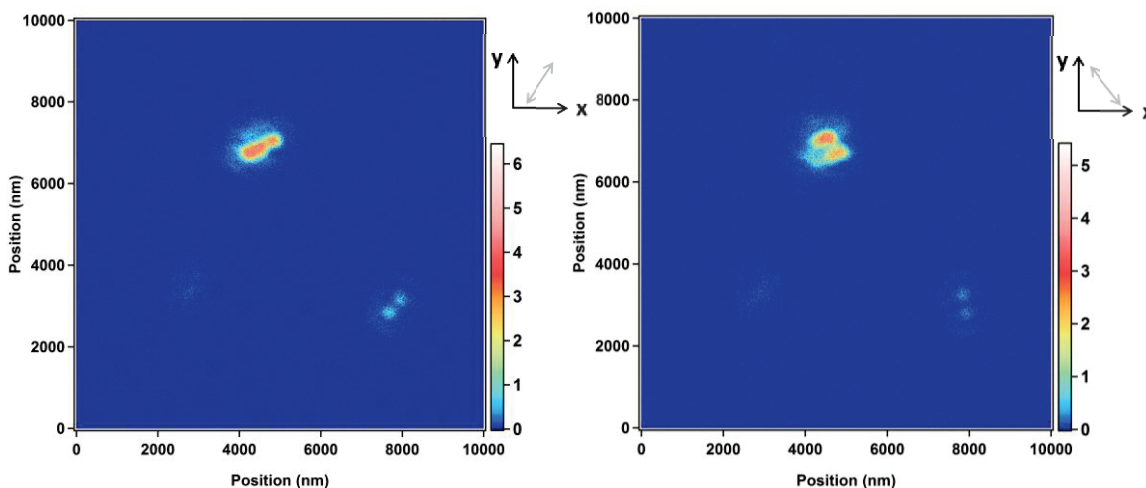


Figure 3.11 : Imagerie de l'intensité SHG pour deux nanoparticules uniques de 80 nm de diamètre. La polarisation de champ incident est donnée en insert. L'image est contrastée pour privilégier les faibles valeurs d'intensités SHG.

Ces résultats montrent le caractère tensoriel de la réponse non linéaire pour un champ incident fondamental. On observe ainsi sur la particule du haut de la Figure 3.11

une compétition entre les composantes transverses et longitudinales contrairement à la particule du bas qui semble moins affectée par ces effets.

Pour l'échantillon des nanoparticules d'or de 50 nm de diamètre, voir Figure 3.12, les distributions en intensité SHG changent drastiquement. Ces distributions en intensité SHG sont maintenant globalement circulaires avec un seul pic et non plus deux. De plus, d'une particule à l'autre, les variations d'intensité SHG sont fortes. Une vue restreinte aux nanoparticules situées en bas de l'image de la Figure 3.12 est présentée sur la Figure 3.13 pour différents angles de polarisation incidente.

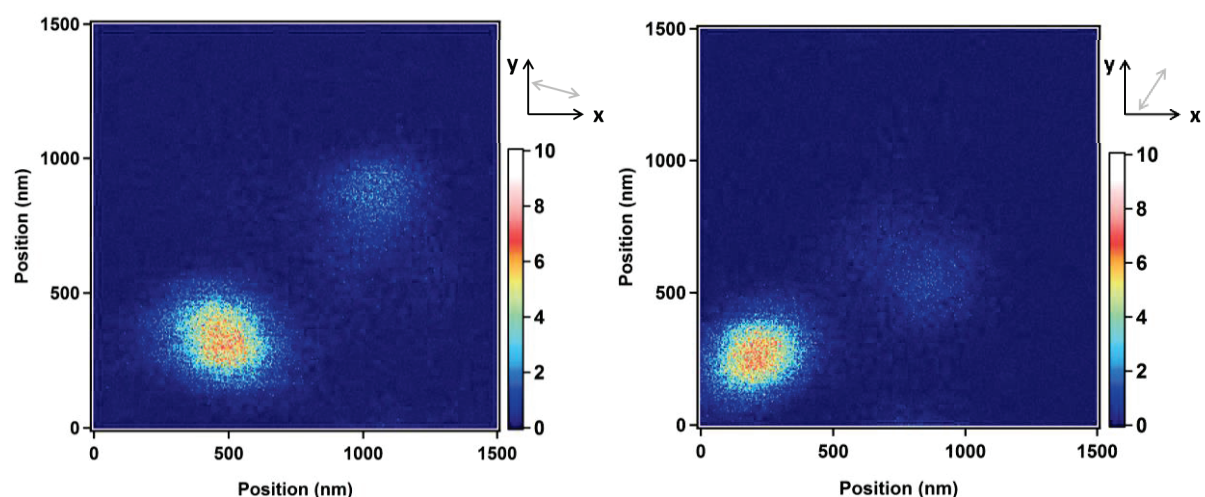


Figure 3.12 : Image de l'intensité SHG de deux nanoparticules uniques de 50 nm de diamètre. Les polarisations incidentes sont présentées dans l'encart avec les flèches.

Sur la Figure 3.13, on observe ainsi que les distributions spatiales d'intensité SHG de deux nanoparticules d'or de 50 nm de diamètre sont fortement modulées lors de la rotation de l'angle de la polarisation incidente. Cette modulation est si forte que cette distribution présente un ou deux pics d'intensité. Dans ce cas, l'orientation de la contribution transverse due aux défauts est mieux définie pour ces nanoparticules métalliques de plus petite taille de sorte qu'il est possible de trouver un nœud d'intensité SHG pour un angle de polarisation incidente donné. Dans ce cas, la contribution restante, c'est-à-dire la contribution longitudinale, domine à nouveau. De manière intéressante, nous observons que cet angle n'est pas le même pour les deux nanoparticules. Cet angle pour lequel la contribution transverse présente un nœud dépend en effet de l'orientation

de la résultante liée aux défauts. Cette résultante est orientée de manière aléatoire dans le plan transverse.

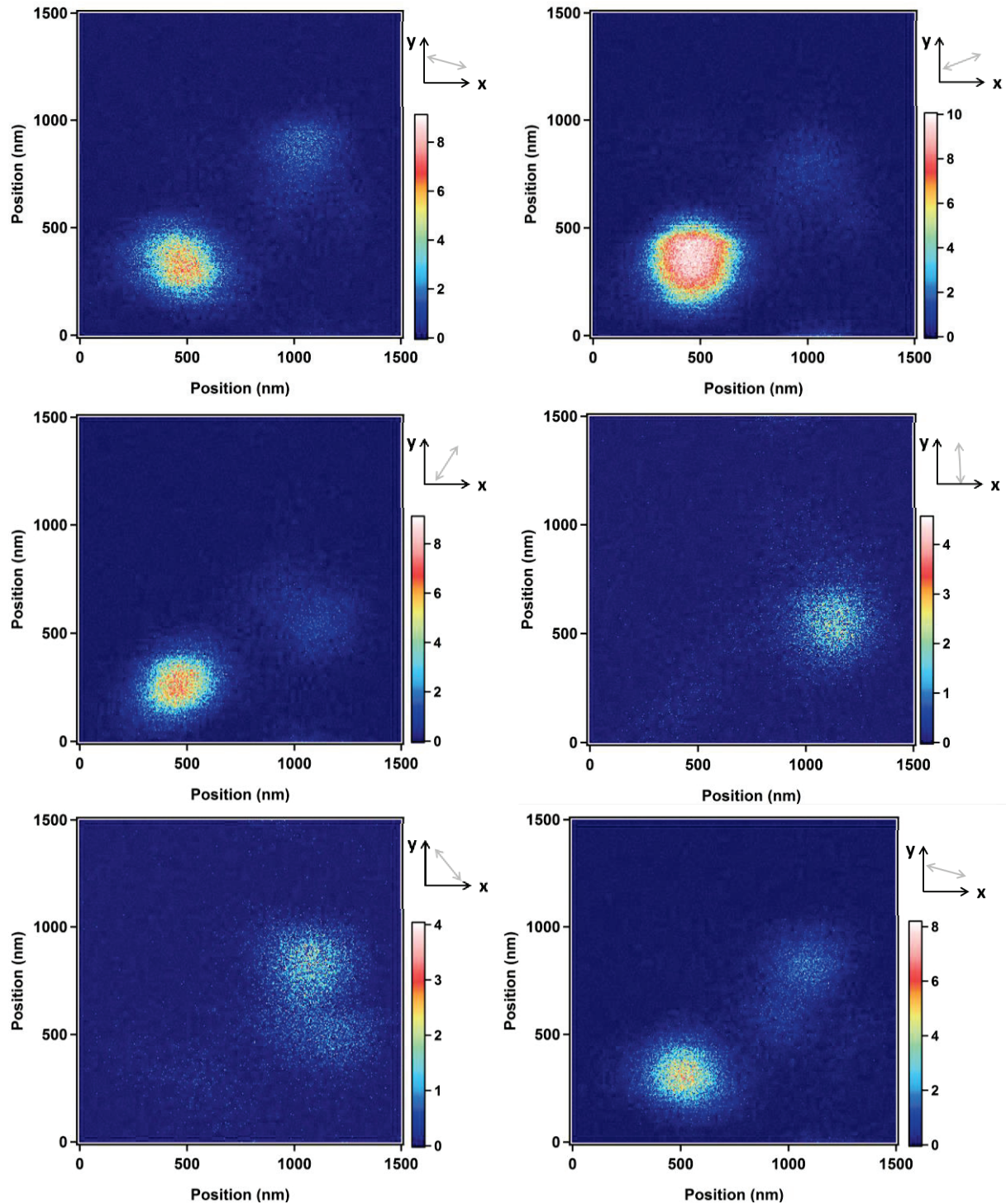


Figure 3.13 : Image de l'intensité SHG de deux nanoparticules de 50 nm de diamètre pour des angles de polarisation incidente variant de 36°.

Sur les Figure 3.14 et Figure 3.15, nous avons tracé les différents profils obtenus suivant les angles de polarisation incidente. Sur la Figure 3.14, les profils correspondent à l'angle de polarisation tel que la distribution est circulaire alors que la Figure 3.15 montre le profil obtenu pour une distribution d'intensité SHG sous forme de deux pics. Dans le premier cas, on observe des profils de largeur équivalente pour les deux directions croisées soulignant le caractère assez circulaire de la réponse. Dans le second cas, un profil chahuté est clairement mis en évidence, résultant de la compétition entre les deux contributions, transverse due aux défauts et longitudinale due à l'effet du substrat.

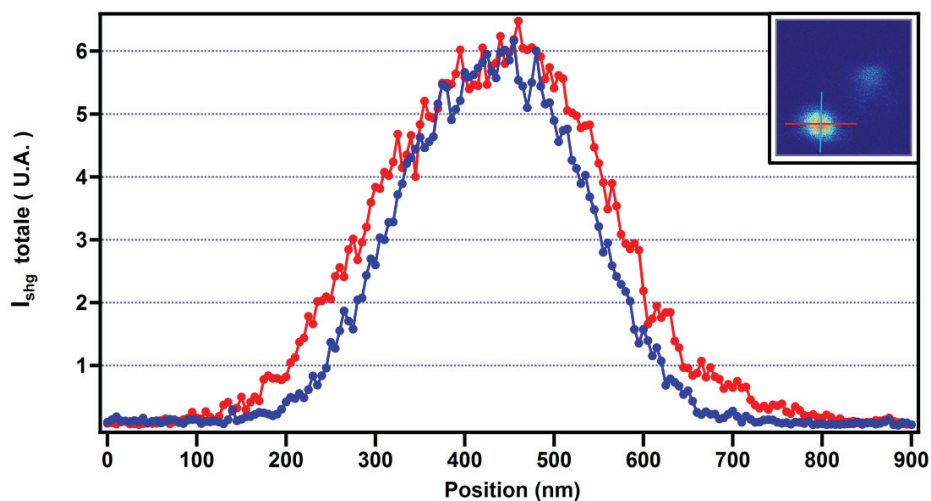


Figure 3.14 : Profil de l'intensité SHG pour une nanoparticule de 50 nm suivante deux directions croisées définies dans l'encart.

Pour les nanoparticules métalliques d'or de plus petite taille, l'intensité SHG mesurée dépend donc fortement des défauts morphologiques. En cela, la réponse est très similaire au cas observé en l'absence de substrat. La réponse des plus petites nanoparticules, pour des diamètres inférieurs à 50 nm environ, la réponse est très fortement dipolaire, provenant de la contribution liée aux défauts morphologiques.

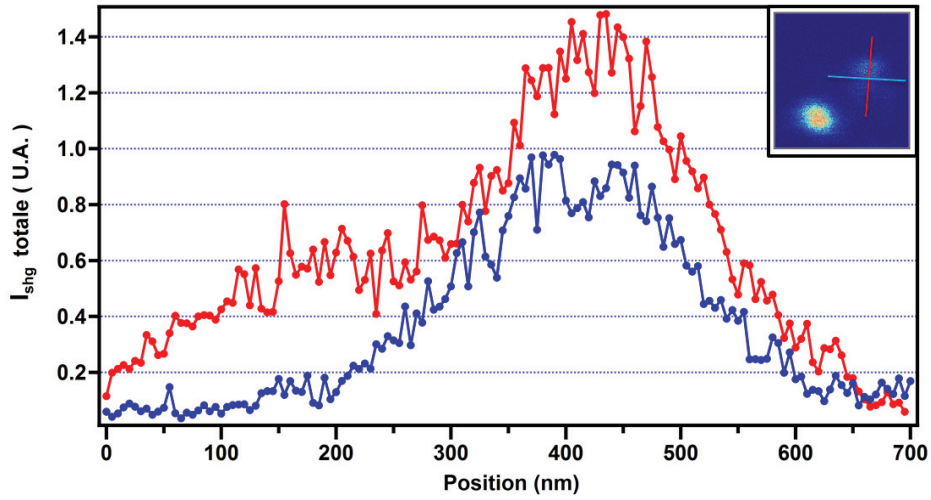


Figure 3.15 : Profil de l'intensité SHG d'une nanoparticule d'or de 50 nm de diamètre suivant deux directions croisées définies dans l'insert.

Il apparaît néanmoins que d'une particule à l'autre, la contribution liée à ces défauts est fortement modifiée et peut très largement dominer ou pas la réponse totale SHG. Une analyse selon l'angle d'incidence de la polarisation non linéaire est ici essentielle.

c. Réponse SHG d'une nanoparticule unique dans le régime des faisceaux très focalisés : théorie.

Comme il a été abordé dans le premier chapitre, dès lors qu'un faisceau laser est focalisé fortement par un objectif à forte ouverture numérique, la structure du champ électromagnétique devient plus compliquée : il faut considérer les trois composantes du champ et non pas une seule. Les composantes du champ électromagnétique incident dans le cas d'une forte focalisation sont :

$$E_x^{(\omega)} = -iA(I_0 + I_2 \cos(2\phi_p)) \quad (3-25)$$

$$E_y^{(\omega)} = -iAI_2 \sin(2\phi_p) \quad (3-26)$$

$$E_z^{(\omega)} = -2AI_1 \cos(\phi_p) \quad (3-27)$$

avec ϕ_p l'angle azimutal au point \mathbf{r}_p et la constante $A = kfl_0/2$ dépendant des paramètres de l'expérience. En développant ces composantes et en les combinant aux équations (3-14), on obtient les composantes de la polarisation non linéaire dipolaire électrique de surface :

$$P_{s,x}^{(2\omega)} = -A^2 \delta(r_p - a) \cos(\phi_p) [\chi_{\parallel\perp\parallel} (I_0 + I_2 \cos(2\phi_p)) \Gamma_1 + \chi_{\perp\parallel\parallel} \sin(\theta_p) \Gamma_2 + \chi' \sin(\theta_p) \cos^2(\phi_p) \Gamma_1^2] \quad (3-28)$$

$$P_{s,y}^{(2\omega)} = -A^2 \delta(r_p - a) \sin(\phi_p) [2\chi_{\parallel\perp\parallel} I_2 \cos^2(\phi_p) \Gamma_1 + \chi_{\perp\parallel\parallel} \sin(\theta_p) \Gamma_2 + \chi' \cos^2(\phi_p) \sin(\theta_p) \Gamma_1^2] \quad (3-29)$$

$$P_{s,z}^{(2\omega)} = -A^2 \delta(r_p - a) [-2i\chi_{\parallel\perp\parallel} I_1 \cos^2(\phi_p) \Gamma_1 + \chi_{\perp\parallel\parallel} \cos(\phi_p) \Gamma_2 + \chi' \cos(\theta_p) \cos^2(\phi_p) \Gamma_1^2] \quad (3-30)$$

Le facteur $\delta(r_p - a)$ est la fonction de Dirac indiquant que cette polarisation est calculée à la surface de la nanoparticule. Ce facteur est nul pour tout $r_p \neq a$ où a est le rayon de la sphère. Pour la polarisation non linéaire de volume, on a:

$$P_{b,x}^{(2\omega)} = -A^2 k \cos(\phi_p) \{ 4\gamma \cos(2\phi_p) I_1^2 C + 2 \cos(2\phi_p) \delta' I_1 I_2' + [\gamma + \delta' \cos(2\phi_p)] I_1'' I_2 + (\delta' + \gamma \cos(2\phi_p)) I_2 I_{-1} + I_0 (\gamma + \delta') [\cos(2\phi_p) (I_1'' - 4I_2 C) + 2I_2 C + I_{-1}] - 2\gamma I_0' I_1 (\cos(2\phi_p) + 1) + 2\delta' I_0' I_1 - 2[\gamma + \delta'] I_2^2 C \} \quad (3-31)$$

$$\begin{aligned}
 P_{b,y}^{(2\omega)} = A^2 k [& \sin(\phi_p) \{ 2\gamma I_0'' I_1 (1 + \cos(2\phi_p)) - (I_0 + I_2 \cos(2\phi_p)) \gamma I_{-1} \\
 & - 2\delta I_1 I_2' (1 + \cos(2\phi_p)) - [\cos(2\phi_p) (\gamma + \delta') + \delta'] I_0 I_1'' \\
 & - [\gamma + \delta' (1 + \cos(2\phi_p))] \\
 & + 2[I_2 + (2 \cos(2\phi_p) + 1) I_0] (\gamma + \delta') I_2 C \} \\
 & + 2\gamma I_1^2 C (\cos(\phi_p) + \cos(3\phi_p))]
 \end{aligned} \tag{3-32}$$

$$\begin{aligned}
 P_{b,z}^{(2\omega)} = -iA^2 k [& \gamma I_0 (I_0' + \cos(2\phi_p) I_2') + \gamma I_2 (\cos(2\phi_p) I_0' + I_2') \\
 & - \delta' I_0'' (1 + \cos(2\phi_p)) (I_0 + I_2) \\
 & + \delta' I_1 I_2 C (1 + \cos(4\phi_p) - \sin(4\phi_p)) + 2 \cos(2\phi_p) \delta' I_0 I_1 C]
 \end{aligned} \tag{3-33}$$

avec $C = 1/k\rho_p$. Cette polarisation est la source de l'onde harmonique dont le potentiel vecteur est donné par :

$$A^{(2\omega)} = \frac{1}{c} \int \frac{\exp(iK|\mathbf{r}_f - \mathbf{r}_p|)}{|\mathbf{r}_f - \mathbf{r}_p|} \mathbf{j}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_p) d\mathbf{r}_p \tag{3-34}$$

avec bien entendu la relation liant la polarisation aux courants :

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{P}^{(2\omega)} = \mathbf{j}^{(2\omega)} \tag{3-35}$$

Finalement, l'expression du potentiel vecteur en fonction de la polarisation non linéaire est:

$$A^{(2\omega)} = \frac{K}{i} \int \frac{\exp(iK|\mathbf{r}_f - \mathbf{r}_p|)}{|\mathbf{r}_f - \mathbf{r}_p|} \mathbf{P}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_p) d\mathbf{r}_p \tag{3-36}$$

De cette dernière équation, on obtient alors le champ radié à la fréquence harmonique :

$$\mathbf{E}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_f) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} K \{ (\mathbf{A}^{(2\omega)} \wedge \widehat{\mathbf{r}}_f) \wedge \widehat{\mathbf{r}}_f \} \frac{\exp(iK|\mathbf{r}_f - \mathbf{r}_p|)}{|\mathbf{r}_f - \mathbf{r}_p|} \quad (3-37)$$

en appliquant les développements usuels liés au champ lointain [36]. Le champ électrique à la fréquence harmonique s'écrit donc :

$$\mathbf{E}^{(2\omega)}(\mathbf{r}_f) = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} K [\widehat{\mathbf{r}}_f \times (\widehat{\mathbf{r}}_f \times \mathbf{A}^{(2\omega)})] \quad (3-38)$$

Ces calculs permettent de calculer les champs à la fréquence harmonique après avoir effectué les approximations usuelles du champ lointain $r_f \gg r_p$. Il est donc possible de calculer les champs harmonique radiée par une nanoparticule unique diélectrique éclairée par un faisceau incident dans les conditions de forte focalisation. Le champ de cavité et l'absorption sont ici négligés, et ce modèle complexe reste encore assez éloigné du modèle retranscrivant complètement notre problème physique. De plus, le temps de calcul nécessaire pour calculer chacun des champs pour l'ensemble des différentes positions d'éclairement du faisceau sur la particule est relativement important. C'est pourquoi notamment Huo et coll. [36] calculent les distributions d'émissions uniquement dans le cas où le centre de focalisation du faisceau incident est confondu avec le centre de la sphère. Les résultats sur les distributions angulaires des polarisations P_γ, P_δ , et P_s sont obtenus à partir du calcul des différents éléments qui composent les expressions (3-13), (3-19) et (3-20). Il est alors possible de classer ces dernières en trois grands types de distribution. La première de ces distributions d'intensité SHG est circulaire dans le plan transverse à la direction de propagation. Dans ce même plan, on trouve des distributions formant deux lobes, soit dans la direction parallèle, soit dans la direction perpendiculaire, à la direction de la polarisation incidente. Afin de mieux étayer nos propos, une description rapide du problème est possible en recourant aux faisceaux gaussiens sans approximation paraxiale.

On considère un faisceau gaussien, polarisé selon la direction x , de la forme :

$$E_x = A \exp\left(\frac{x^2 + y^2}{w^2}\right) \exp(ikz) \quad (3-39)$$

La composante suivant l'axe z est par conséquent :

$$E_z = -\frac{2ix}{kw^2} E_x \quad (3-40)$$

En calculant les éléments des relations (3-19) et (3-20) à l'aide des équations (3-39) et (3-40) et en ne conservant que les ordres supérieurs dominants, c'est-à-dire en $1/\lambda$ et en x/λ^2 il est possible d'obtenir les relations suivantes :

$$P_\gamma = 2\gamma \begin{pmatrix} -\frac{4x}{w^2} E_x^2 \\ -\frac{4y}{w^2} E_x^2 \\ 2ik E_x^2 \end{pmatrix} \quad (3-41)$$

et

$$P_{\delta'} = \delta' \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -\frac{2ik}{w^2} E_x^2 \end{pmatrix} \quad (3-42)$$

La structure de ces composantes permet de retrouver les trois types de distribution présentées précédemment. Les composantes $P_{\delta',z}$ et $P_{\gamma,z}$ sont proportionnelles à E_x^2 . Ce dernier étant un faisceau gaussien, son carré sera par conséquent une distribution circulaire dans le plan orthogonal à la direction de propagation du faisceau incident. Les composantes $P_{\gamma,x}$ et $P_{\gamma,y}$ sont respectivement proportionnelles à $x E_x^2$ et $y E_x^2$, ces produits se traduisant par la distribution de deux

lobes orientés suivant l'axe de polarisation incident ($x E_x^2$) et perpendiculaire ($y E_x^2$) à l'axe de polarisation incident du faisceau gaussien, ici, orienté suivant x .

Pour le calcul de la polarisation de surface, il faut effectuer un développement limité en x/λ^2 en considérant que $x/w_0^2 \sim x/\lambda^2$. On obtient alors une composante P_s proportionnelle à $\frac{x}{w_0^2} E_x^2$ ce qui signifie que l'on a la présence de deux lobes orientés suivant la direction de la polarisation du faisceau incident.

Ce petit modèle est capable de rendre compte d'une large partie des résultats expérimentaux que ce soit pour les petites particules ne générant qu'une tâche circulaire ou pour de plus grosses particules générant des lobes dans la direction parallèle ou perpendiculaire à la polarisation du faisceau incident. Cependant, comme le montre la Figure 3.11, il existe pour des particules de même taille un décalage dans l'orientation des lobes pour une même polarisation incidente. Les quelques pistes pouvant expliquer ces différences peuvent provenir de la dispersion en taille des particules ou de l'interaction entre la particule et le substrat, qui suivant son positionnement, peut augmenter ou non la brisure de symétrie du système.

IV - SHG de microparticules nanostructurées : Particule Janus

Dans la section précédente, nous avons étudié des nanoparticules métalliques d'or de taille variant de 50 à 150 nm. Nous avons pu alors mettre en évidence la compétition entre les effets dus aux défauts, transverses, et les effets de substrat, longitudinaux. Dans cette nouvelle partie, nous nous sommes intéressés à des nanoparticules de grand diamètre, typiquement plus d'un micromètre, et présentant un défaut volontairement introduit lors de la fabrication. Ce défaut apparaît sous la forme d'une calotte sphérique obtenue par dépôt de platine. Les nanoparticules ne sont donc plus centrosymétriques. Néanmoins, elles conservent une symétrie axiale lorsque l'on considère l'axe passant par les pôles, l'un des pôles étant recouvert par la calotte de platine. Ces particules sont appelées usuellement particules Janus. Pour de telles tailles de nanoparticules, ou plutôt microparticules, l'amplification de la réponse SHG par les résonances de plasmon de surface n'est plus possible. De plus, le rapport d'échelle entre le col du faisceau incident focalisé et le diamètre de la particule ne permet plus de considérer une excitation globale de la particule.

Les microparticules Janus, dont la Figure 3.16 donne une représentation schématique, ont été préparées au sein de l'Institut Lumière Matière (ILM) dans l'équipe Liquides Aux Interfaces. Elles sont constituées d'un cœur d'or dont le diamètre est de l'ordre de 1.6 μm tandis que la calotte, qui recouvre très largement un hémisphère, est constituée par une fine couche de platine dont l'épaisseur moyenne est environ 20 nm.

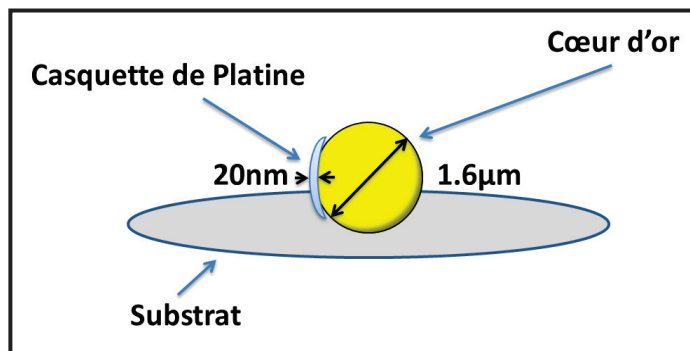


Figure 3.16 : Schéma d'une microparticule Janus d'or possédant une calotte de platine d'épaisseur moyenne de 20 nm.

Pour une étude complète de ces microparticules, un échantillon de microparticules sans calotte a aussi été préparé. Dans les deux cas, les microparticules ont été déposées sur le substrat de silice fondue. La prochaine section de ce chapitre traitera de la réponse SHG de la microparticule d'or seule tandis que la suivante étudiera la réponse SHG d'une microparticule Janus.

d. Réponse SHG d'une microparticule d'or

Afin de caractériser les propriétés structurales de ces particules, une image électronique à balayage SEM (acronyme pour *Scanning Electron Microscopy*) a été faite sur les microparticules d'or seule.

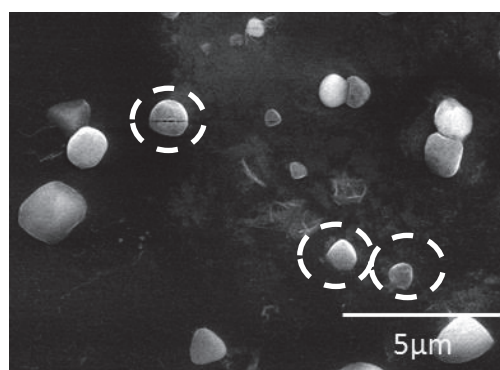


Figure 3.17 Image en microscopie électronique à balayage de microparticules d'or déposées.

L'échantillon de microparticules est très polydisperse comme le montre la Figure 3.17. La forme des particules s'écartent aussi de la forme d'une sphère parfaite à cause

de leur taille imposante et difficilement contrôlable par les voies de synthèses chimiques. Les mesures en champ sombre permettent de se positionner rapidement sur une zone d'intérêt. En raison de leur taille importante, ces microparticules sont clairement visibles.

La réponse linéaire en rétro réflexion, voir Figure 3.18, a été enregistrée avant de passer aux enregistrements des images SHG des microparticules Janus. La microparticule est clairement visible et l'on note des interférences entre les champs réfléchis par la microparticule et le substrat qui sont ici clairement visibles.

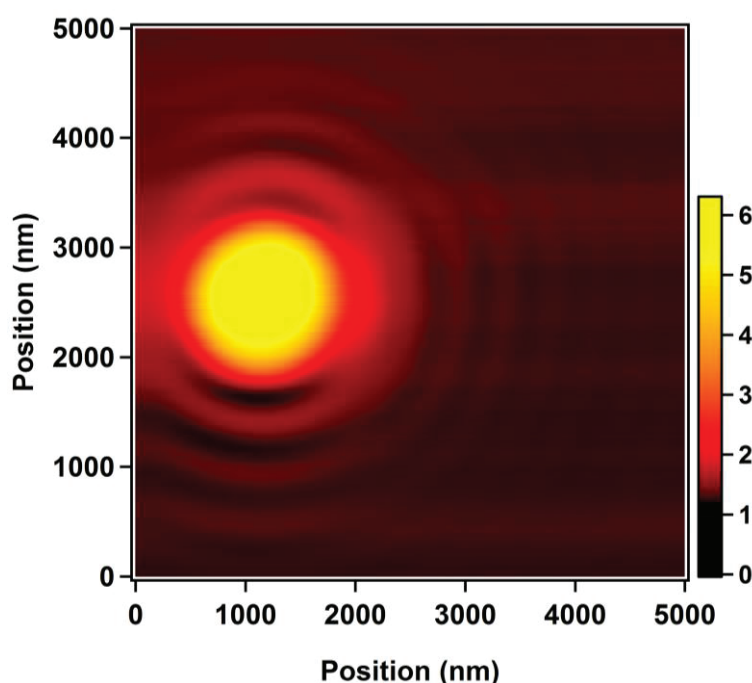


Figure 3.18 : Image en réflexion en optique linéaire d'une microparticule d'or de 1.6 μm déposée sur un substrat de silice fondue. La puissance incidente est de 1mW.

On s'intéresse maintenant à la réponse SHG de cette microparticule en fonction de la polarisation incidente, voir Figure 3.19. La distribution spatiale de l'intensité SHG est très différente de celle d'une nanoparticule unique. Contrairement aux images précédentes montrant des distributions spatiales d'intensité SHG très modulées à deux pics pour les nanoparticules de plus grand diamètre et un seul pic pour les nanoparticules de plus petit diamètre, ici la distribution en intensité SHG est homogène, assez circulaire, avec un pic localisé au centre de cette dernière. Compte tenu de la taille

de la microparticule, la focalisation est réalisée au point de contact de la particule avec le substrat et donc seule cette calotte de contact est observée. Ce contact, de diamètre inférieur au diamètre de la particule, semble assez homogène. L'intensité diminue à mesure que l'on s'éloigne du centre de cette zone de contact. Ainsi, l'intensité SHG diminue avec la distance verticale qui grandit à mesure que l'on s'éloigne du point de contact central.

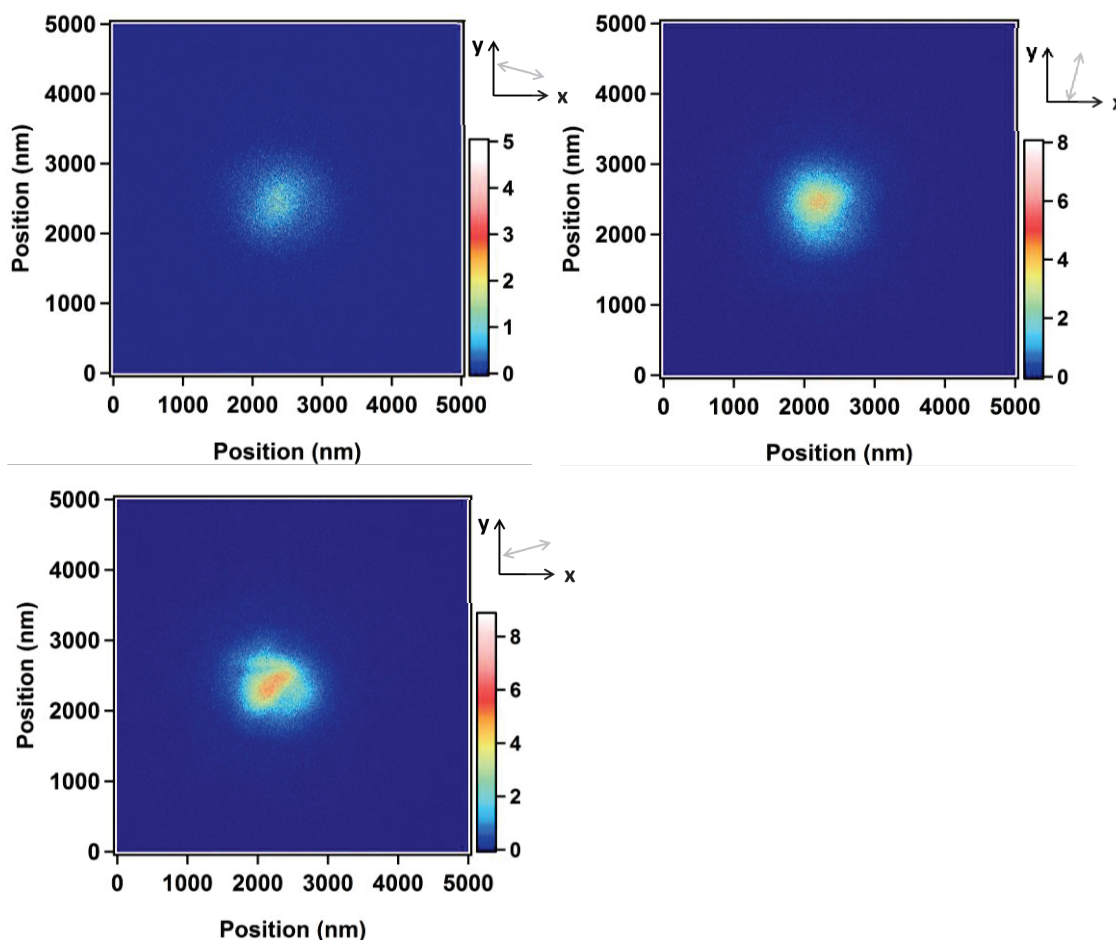


Figure 3.19 : Distribution de l'intensité SHG d'une microparticule d'or de 1.6 μm de diamètre déposé sur un substrat de silice fondue pour une focalisation à l'interface microparticule-substrat et pour trois polarisations incidentes représentées par les flèches dans les encarts. La puissance d'entrée est de 1 mW

Le profil horizontal pour cette microparticule est représenté sur la Figure 3.20. On remarque que le comportement de la distribution est particulièrement régulier. La réponse SHG conduit toutefois à une largeur de pic de 710 nm à mi-hauteur seulement. Il

est probable que la réponse SHG soit plus forte lorsque le contact entre le substrat et la microparticule est effectif.

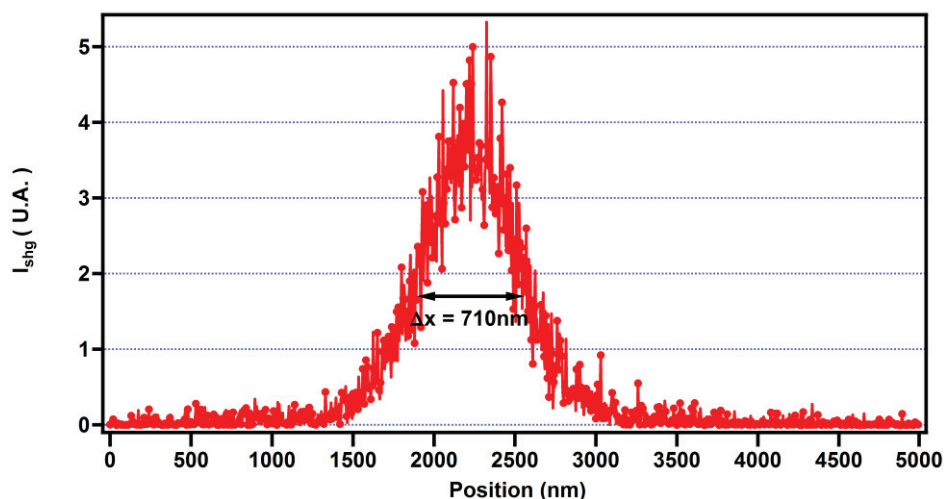


Figure 3.20 : Profil horizontal de la distribution de l'intensité SHG d'une microparticule de 1.6 μm de diamètre déposée sur un substrat de silice fondue.

Maintenant que la réponse SHG de la microparticule d'or seule a été étudiée, on peut maintenant démarrer l'analyse de la réponse des particules Janus dans la prochaine section de ce chapitre.

e. Réponse SHG d'une Microparticule Janus

Il a été décidé comme pour la microparticule d'or seule, d'observer la structure d'une particule Janus par microscopie à balayage, voir Figure 3.21. La Figure montre une particule dont le diamètre est de l'ordre de 1.6 μm . On observe, comme sur les particules d'or homogène, que la forme s'éloigne de celle d'une sphère et est presque facettée.

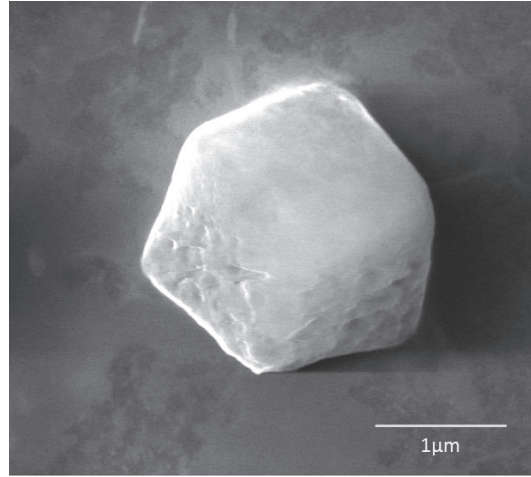


Figure 3.21 Image en microscopie électronique à balayage d'une microparticule Janus de 1.6 μm . Les stries présentes sur la partie basse de la particule correspondent au platine qui se dégrade sous le faisceau d'électrons tandis que la partie lisse est de l'or.

Les stries correspondent à la calotte de platine qui est ici localisée en bas de la particule. Le reste de la particule reste homogène comme sur les microparticules d'or homogènes représentant la partie en or tandis que les stries représentent la dégradation du platine sous le faisceau d'électrons.

La réponse linéaire en rétro réflexion d'une microparticule Janus possédant une calotte de platine est présentée sur la Figure 3.22. Cette Figure montre une distribution relativement circulaire dont le diamètre correspond également au diamètre de la particule. L'homogénéité est cependant bien moins bonne que pour une particule sans calotte. On note que les anneaux d'interférences ont disparu.

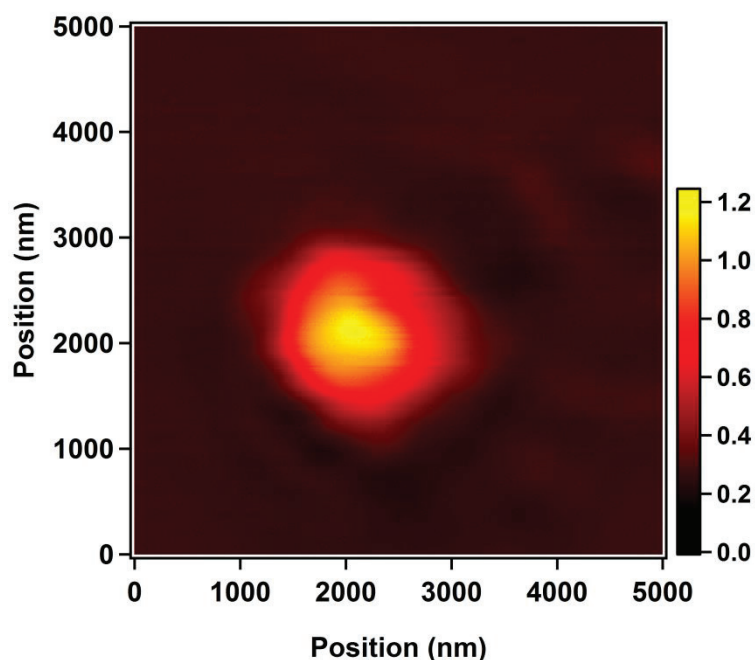


Figure 3.22 : Image en réflexion en optique linéaire d'une particule Janus de 1.6 μm de diamètre. La puissance incidente est de 1 mW.

La réponse SHG de cette microparticule Janus en fonction de l'angle de la polarisation incidente, voir Figure 3.23, montre au contraire une distribution spatiale d'intensité beaucoup plus structurée. Dans la première image, on observe trois pics d'intensités SHG sur un fond de faible intensité mais toutefois non circulaire. Les deux autres images proposent des distributions d'intensité beaucoup plus homogènes bien que la seconde présente encore des inhomogénéités perceptibles. La réponse SHG est donc encore très fortement dépendante de l'angle de la polarisation incidente. Cette réponse est bien entendu associée à la calotte de la microparticule qui introduit des aspérités et par conséquent une susceptibilité de surface non homogène.

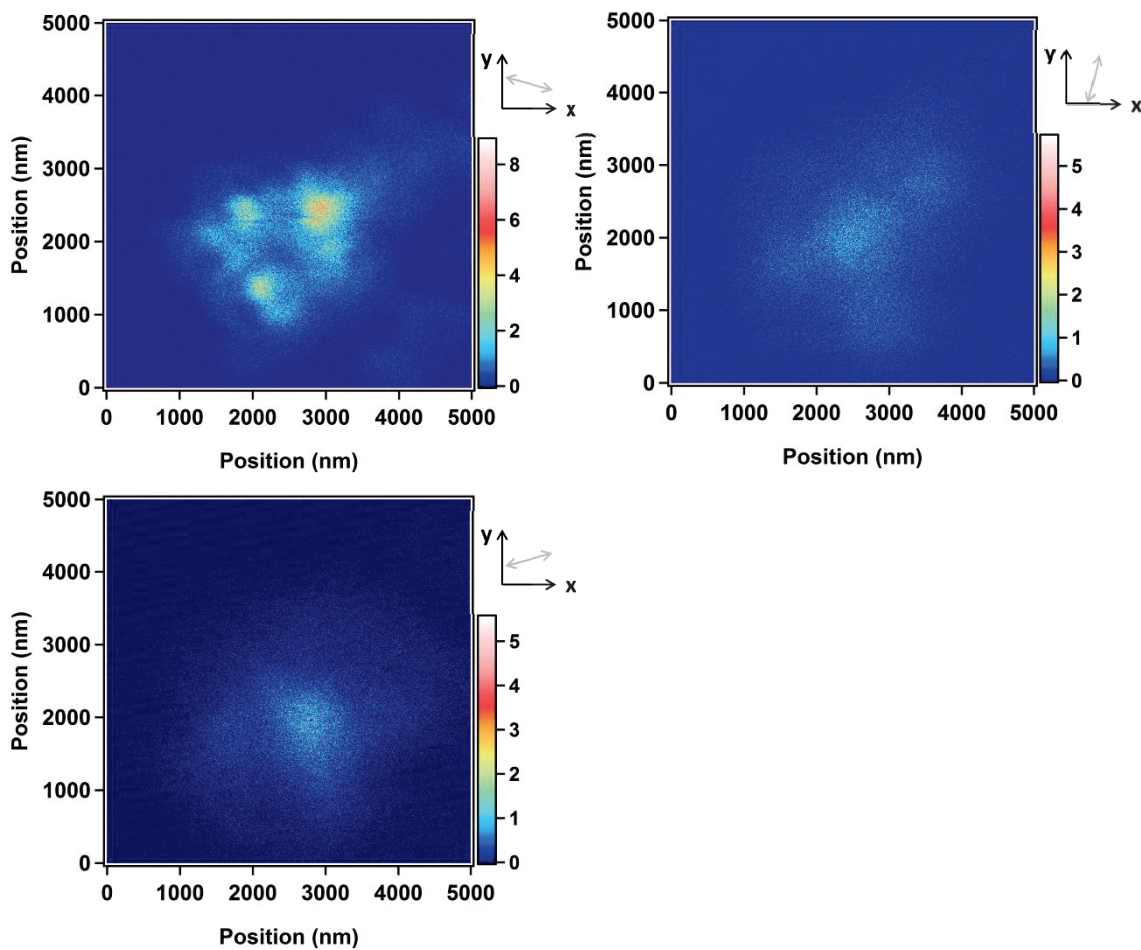


Figure 3.23 : Images de la distribution spatiale d'intensité SHG pour une microparticule Janus de diamètre 1.6 μm pour trois angles de la polarisation incidente. La puissance incidente est 1 mW.

Nous avons poursuivi l'étude avec une analyse spectrale, voir Figure 3.24, pour vérifier que l'intensité enregistrée est bien une intensité SHG et non un signal parasite comme une intensité de fluorescence à deux photons. Sur cette Figure, on remarque que dans le cas de la microparticule Janus, on enregistre une intensité purement monochromatique à la fréquence double correspondant à l'intensité SHG. Par contre, pour l'analyse spectrale d'une microparticule d'or nue, on observe un fond continu important associé à une photoluminescence, par exemple une fluorescence à deux, trois ou plus de photons. L'analyse des images est donc difficile à réaliser.

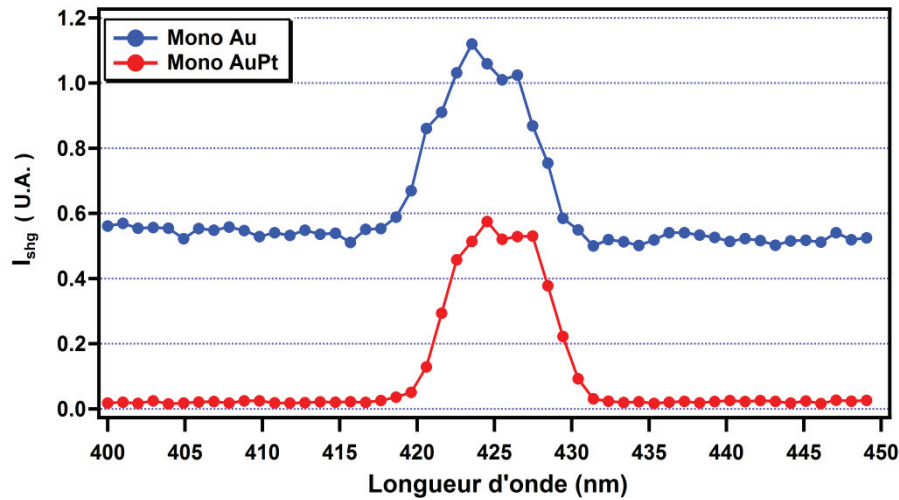


Figure 3.24 : Spectre de l'intensité SHG d'une microparticule d'or et une microparticule Janus de diamètre 1.6 μm . La courbe en bleu représente le spectre de la microparticule d'or homogène tandis que la courbe en rouge représente la réponse de la microparticule Janus.

Il est assez difficile d'analyser les résultats expérimentaux ainsi obtenus. La taille micrométrique de la particule ne permet pas d'utiliser les résonances plasmon de surface pour exalter la réponse SHG. Les distributions spatiales d'intensité SHG ne sont donc pas intuitives. La stratégie adoptée est donc de trouver un moyen pour contrecarrer le faible rapport signal sur bruit et détecter dans la mesure du possible les pics d'intensités SHG due aux défauts ou aux interfaces afin de comparer les deux morphologies de microparticules entre elles.

Différentes méthodes d'acquisition existent inspirées des méthodes de suréchantillonnage ou des méthodes d'imageries stochastiques telles que le STORM [46] pour augmenter le rapport signal sur bruit et la résolution. L'une des idées possibles consiste à intégrer l'intensité SHG obtenue pour différents angles de la polarisation incidente. En effet, l'intensité SHG des microparticules est très dépendante de la polarisation incidente. Pour s'affranchir de cette dépendance, il est possible de superposer les images enregistrées pour les différentes polarisations incidentes. Pour réaliser cette superposition, les images ont été traitées numériquement de manière à les recaler en position pour corriger les éventuels biais liés aux déviations thermiques des platines piézo-électriques. La Figure 3.25 présente le résultat de la somme des polarisations incidentes.

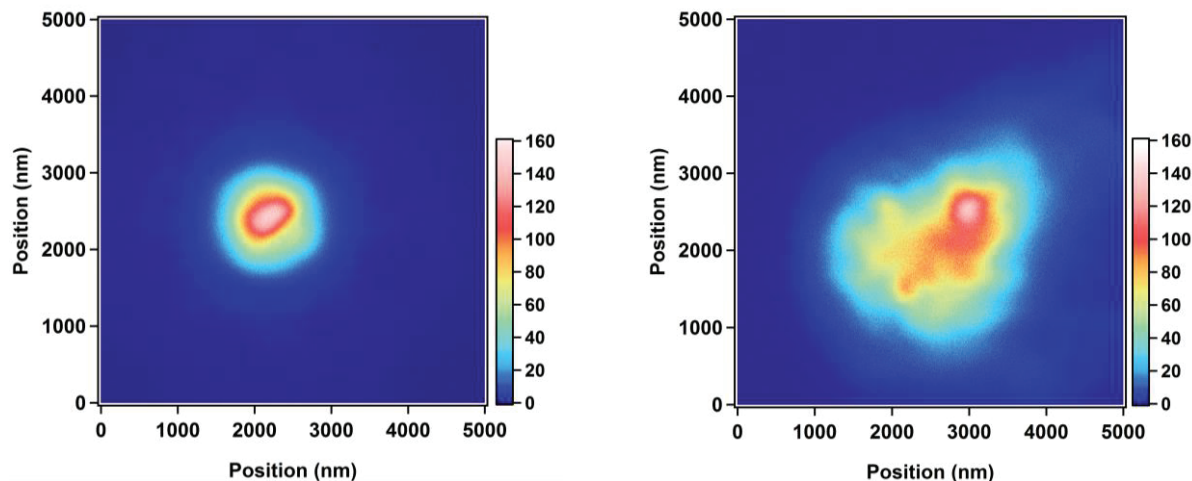


Figure 3.25 : Image intégrée des distributions d'intensité SHG en fonction de l'angle de la polarisation incidente pour une microparticule d'or de 1.6 μm de diamètre et une microparticule Janus de 1.6 μm . La puissance incidente est de 1 mW pour les deux particules.

Grâce à cette méthode, il est possible de comparer les deux réponses. Les deux images montrent pour les deux morphologies des microparticules, deux distributions spatiales d'intensité SHG bien distinctes. Pour la microparticule d'or nue, l'intensité SHG est relativement homogène et circulaire avec un pic central. Cette répartition est conforme à ce que l'on peut attendre d'une microparticule homogène comme la microparticule nue. Par contre, la distribution spatiale d'intensité SHG de la microparticule Janus est plus étalée et surtout beaucoup moins homogène. Le pic d'intensité n'est pas centré, la distribution n'est pas homogène et non circulaire. La présence de la calotte de platine est probablement à l'origine de ces propriétés très particulières. Sur la Figure 3.26, un profil de l'intensité SHG de la microparticule d'or nue est reporté. La répartition de la SHG décrit un profil gaussien très piqué dont la largeur à mi-hauteur est en accord avec le diamètre de 1.6 μm de la microparticule.

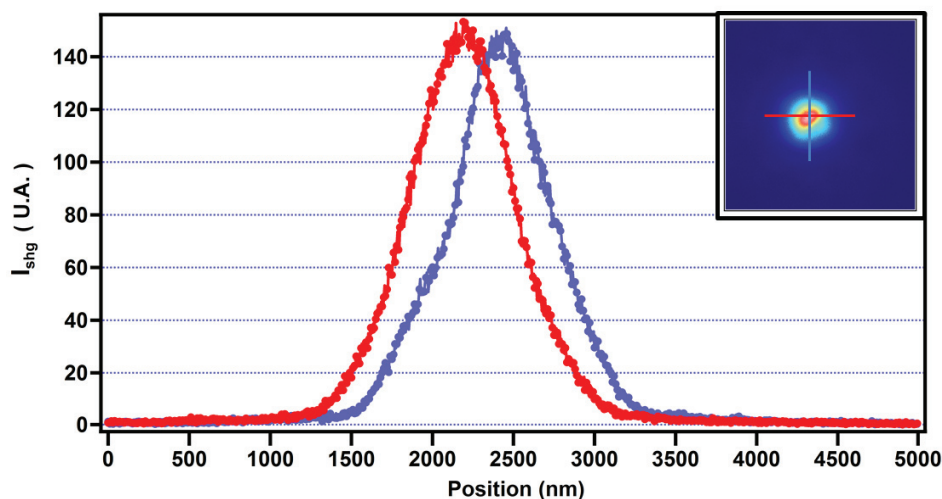


Figure 3.26 : Profils croisés de l'intensité SHG intégrée en polarisation pour une microparticule d'or nue de 1.6 μm de diamètre déposée sur un substrat de silice fondue.

Le profil de l'intensité SHG pour une microparticule Janus est présenté sur la Figure 3.27. On constate que ce profil est plus étalé spatialement, plus modulé, avec un pic excentré très marqué. Il est possible que ce pic soit associable à la calotte de platine dont l'orientation exacte reste à déterminer, notamment parce que la réponse observée est une projection d'une réponse 3D dans un plan en 2D.

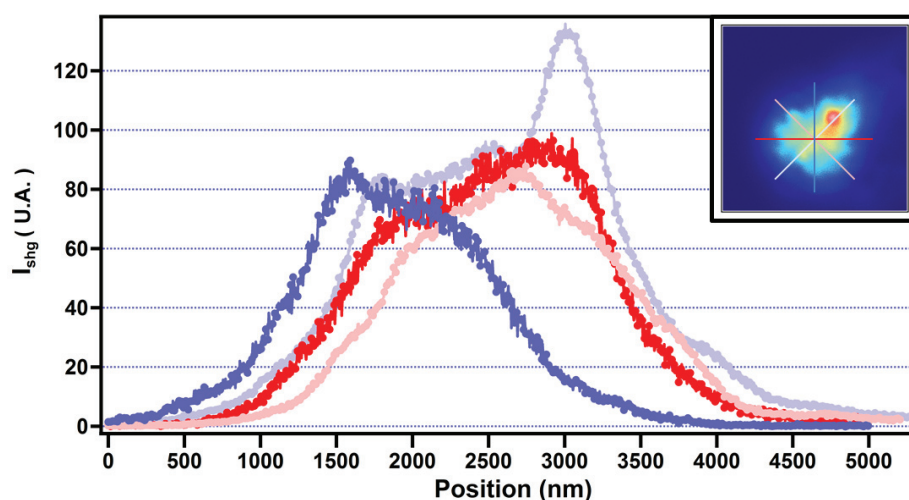


Figure 3.27 : Profils de l'intensité SHG intégrée en polarisation pour une microparticule Janus de 1.6 μm déposée sur un substrat de silice fondue.

V -Conclusions

Dans ce chapitre sur la réponse SHG de particules uniques, une première partie introductive a rappelé les avancées actuelles de la recherche dans ce domaine. La forte dépendance de la réponse SHG à la géométrie, à la forme et à la structure du champ et sa variation dans un nanosystème ont été soulignés. Le cheminement de la recherche dans ce domaine, allant de l'étude moyenne de particule à l'étude de la nanoparticule unique, a été décrit.

Dans un second temps, le cadre théorique dérivant la réponse SHG d'un système excité par un faisceau fortement focalisée a été présenté. Les termes, très généraux, des différentes contributions ont été explicités en toute généralité.

Ce cadre théorique a permis de déboucher sur l'étude de la réponse non linéaire d'une nanoparticule unique de 150 nm de diamètre. Cette nanoparticule a présenté une réponse suivant deux lobes, fortement modulés en fonction de la polarisation incidente, traduisant la compétition des composantes des différents éléments du tenseur et soulignant l'aspect tensoriel de cette réponse. Cette analyse a permis de se tourner vers une étude en taille de la réponse SHG d'une nanoparticule d'or de 80 nm puis de 50 nm de diamètre. Des résultats similaires ont été retrouvés pour la particule de 80 nm, mais la particule de 50 nm ne présente plus les deux lobes, caractéristiques d'un couplage suivant la composante longitudinale. La théorie développée par Huo et coll. a ensuite été présentée. Elle permettra d'avoir une première idée sur les contributions à l'origine de ces réponses même si les effets d'absorption sont négligés.

Par la suite, une étude sur des objets uniques de taille plus importante a été réalisée. La taille de ces particules atteignant le micromètre, la résonance plasmon ne peut plus amplifier la réponse SHG. Ces particules ont été nanostructurées afin de créer un défaut. Une nouvelle méthode d'analyse consistant à sommer l'ensemble des polarisations a été mise en place. Il reste à démontrer s'il est possible d'inférer l'orientation de la particule et de sa calotte de platine.

Bibliographie

- [1] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters et G. Weinreich, "Generation of Optical Harmonics" Phys. Rev. Lett. , 7, 118-119 (1961)
- [2] S. C. Kumar, A. Esteban-Martin, T. Ideguchi, M. Yan, S. Holzner, T.W. Hänsch, N. Picqué et M. Ebrahim-Zadeh, "Few-cycle, broadband, mid-infrared optical parametric oscillator pumped by a 20 fs Ti :sapphire laser" Laser and Photonic Reviews, 8, L86-L91 (2014)
- [3] T.Rasing, Y.R. Shen, M.W. Kim, P. Valin et J. Block, "Orientation of Surfactant Molecules at a Liquid-Air Interface Measured by Optical Second Harmonic Generation" Phys. Rev. A, 31, 537-539 (1985)
- [4] P.M. Gassin, Interfaces Liquides/Liquides Actives : Apport de l'optique non linéaire et de la tensiométrie, Thèse de doctorat, Physique, Lyon, 2013
- [5] D.F. Voss, N. Nagumo, L.S. Goldberg et K.A. Bunding, "Second Harmonic generation at a silver electrode in the presence of phthalazine" J. Phys. Chem, 90,9, 1834-1838 (1986)
- [6] M. Kauranen et A. Zayats "Nonlinear Plasmonics" Nat. Phot. 6, 737-748 (2012)
- [7] A.V. Baranov, Ya. S. Bobovich et V.I. Pretrov, " Study of Surface-Enhanced Raman-Scattering initiated by Adsorption of Molecules on Colloidal-silver Microparticles", Opt. Spectrosc. 58, 353-356 (1985)
- [8] C.K. Johnson et S.A. Soper, "Nonlinear Surface-Enhanced Spectroscopy of Silver Colloids and Pyridine; Hyper-Raman et Second Harmonic Scattering", J. Phys. Chem. 93, 7281-7285 (1989)

- [9] P. Galletto, P.F. Brevet, H.H. Girault, R. Antoine et M. Broyer, "Enhancement of the Second Harmonic Response by Absorbates on Gold Colloids: The effect of aggregation" J. Phys. Chem. B 103, 8706-8710 (1999)
- [10] H. Wang, E.C.Y. Yan, E. Borguet et K.B. Eisenthal, "Second Harmonic Generation from the surface of centrosymmetric particles in bulk solution" Chem. Phys. Lett. 259, 15-20 (1996)
- [11] Y. Fang, "Optical Absorption of Nanoscale Colloidal Silver: Aggregate Band and Adsorbate-Silver Surface Band" J. Chem. Phys. 108, 4315-4318 (1998)
- [12] N. Bloembergen et P.S. Pershan, "Light Waves at the Boundary of Nonlinear Media" Phys. Rev. 128, 606-622 (1962)
- [13] E.C. Hao, G.C. Schatz, R.C. Johnson et J.T. Hupp, " Hyper-Rayleigh Scattering from Silver Nanoparticles" J. Chem. Phys. 117, 5963-5966 (2002)
- [14] J.I. Dadap, J. Shan, K.B. Eisenthal et T.F. Heinz, "Second Harmonic Rayleigh scattering from a sphere of centrosymmetric material" Phys. Rev. Lett. 83, 4045-4048 (1999)
- [15] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen" Ann. Phys. ,25, 377-445 (1908)
- [16] C. Borhen et D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley, New York, 1983
- [17] G. S. Agarwal et S. S. Jha, "Theory of Second Harmonic Generation at a Metal Surface with Surface Plasmon Excitation" Solid State Commun. 41, 499-501 (1982).
- [18] X.M. Hua et J.I. Gersten, "Theory of Second-Harmonic Generation by Small Metal Spheres" Phys. Rev. B., 33, 3756-3764 (1986).

- [19] D.Östling, P. Stampfli, et K.H. Bennemann, "Theory of Nonlinear Optical Properties of Small Metallic Spheres" Z. Phys. D 28, 169-175 (1993).
- [20] J. Martorell, R. Vilaseca, et R. Corbalán, "Scattering of Second-Harmonic Light from Small Spherical Particles Ordered in a Crystalline Lattice" Phys. Rev. A 55, 4520-4525 (1997).
- [21] J. . Dadap, J. Shan, K.B. Eisenthal et T.F. Heinz, "Theory of Optical Second-Harmonic Generation from a Sphere of Centrosymmetric Material: small-particle limit" J. Opt. Soc. Am. B, 21, 1328-1347 (2004)
- [22] J. Nappa, G. Revillod, J-P Abid, I. Russier-Antoine, C. Jonin, E. Benichou, H.H. Girault et P.F. Brevet, "HyperRayleigh Scattering of Gold Nanorods and their relation-ship with linear assemblies of gold nanospheres" Faraday discuss. 125, 145-156 (2004)
- [23] J. Nappa, G. Revillod, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin et PF. Brevet, " Electric Dipole Origin of the Second Harmonic Generation of Small Metallic Particles" Phys. Rev. B, 71, 165407 (2005)
- [24] I. Russier-Antoine, E. Benichou, G. Bachelier, C.Jonin et P.F. Brevet, "Multipolar Contributions of the Second Harmonic Generation from Silver and Gold Nanoparticles" J. Phys. Chem. C 111,9044-9048 (2007)
- [25] G. Revillod, J. Duboisset, I. Russier-Antoine, E. Benichou Ch. Jonin et P.F. Brevet, "Multipolar Contributions to the Second Harmonic Response from Mixed DiA-SDS Molecular Aggregates" J. Phys. Chem., 112, 2716-2723 (2008)
- [26] J. Nappa, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, et P.F. Brevet, "Second Harmonic Generation from Small Gold Metallic Particles: from the dipolar to the quadrupolar response" J. Chem. Phys. 125, 184712 (2006)

[27] J. Butet, G. Bachelier, I. Russier-Antoine, Ch. Jonin, E. Benichou et P.F. Brevet, "Interference between selected dipoles and octupoles in the optical second harmonic generation from spherical gold nanoparticles" *Phys. Rev. Lett.* 105, 077401 (2010)

[28] K. Clays et A. Persoons, "HyperRayleigh Scattering in solution" *Phys. Rev. Lett.* 66, 2980-2983 (1991)

[29] J. Butet, J. Duboisset, G. Bachelier, I. Russier-Antoine, E. Bénichou, Ch. Jonin et P.F. Brevet, "Optical Second Harmonic generation of single metallic nanoparticles embedded in a homogeneous medium" *Nano. Lett.* 10, 1717-1721 (2010)

[30] J. Duboisset, Génération de second harmonique de biomolécules : des acides aminés aux protéines, Thèse de Doctorat, Physique, Lyon, 2009

[31] A. Zayats, T. Kalkbrenner, V. Sandodoghdar et J. Mlynek, "Second Harmonic Generation from individual surface defeacts under local excitation" *Phys Rev. B.* 61, 4545-4548 (2000)

[32] M. Stockman, D.J. Bergmann, C. Anceau, S. Brasselet et J. Zyss, "Enhanced second harmonic generation by metal defeacts surfaces with nanoscale roughness: nanoscale dephasing, depolarization, and correlations" *Phys. Rev. Lett.*, 92, 057402 (2004)

[33] S. Bozhevolyno, J. Beermann et V. Coello, "Direct Observation of localized second harmonic enhancement in random metal nanostructure" *Phys. Rev. Lett.*, 90, 197403, (2003)

[34] V.L. Brudny, B.S. Mendoza et W.L. Mochàn, "Second Harmonic Generation From Spherical Particles" *Phys. Rev. B.*, 62, 11152-11162 (2000)

[35] A. Capretti, C. Forestiere, L. Dal Negro et G. Miano, "Full-wave analytical solution of second-harmonic generation in metal nanospheres" *Plasmonics*, 9,1, 151-166 (2014)

- [36] B. Huo, X. Wang, S. Chang, M. Zeng et G. Zhao, "Second Harmonic generation of individual centrosymmetric sphere excited by a tightly focused beam" *J. Opt. Soc. Am. B* 28, n°11, 2702-2711 (2011)
- [37] T.F. Heinz, "Second-order nonlinear optical effects at surfaces and interfaces" in *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena*, eds. Elsevier, 1991
- [38] D. Krause, C.W. Teplin et C.T. Rogers, "Second Harmonic Measurements of Isotropic Thin-Film Metals : Gold, Silver, Copper, Aluminium and Tantalum" *J. Appl. Phys.*, 96, 3626-3634 (2004)
- [39] F. Wang, F.J. Rodriguez, W.M. Albers, R. Ahorinta, J.E. Sipe et M. Kauranen, "Surface and Bulk Contributions to the Second-Order Nonlinear Optical Response of a Gold Film" *Phys. Rev. B* 80, 233402 (2009)
- [40] N. Bloembergen, R.K. Chang, S.S. Jha et C.H. Lee, "Optical Second Harmonic generation in reflection from media with inversion symmetry" *Phys. Rev. Lett.* 174, 813-822 (1968)
- [41] B. Sick, B. Hecht et L. Novotny, "Orientational imaging of single molecules by annular illumination" *Phys. Rev. Lett.*, 85,21 (2000)
- [42] A. Bouhelier, M. Beversluis, A. Hartschuh et L. Novotny, "Near-Field Second-Harmonic Generation Induced by Local Field Enhancement" *Phys. Rev. Lett.* 90, 013903 (2003)
- [43] G.R. Guthöhrlein, M. Keller, K. Hayasaka, W. Lange et H. Walther, "A single ion as a nanoscopic probe of an optical field" *Nature*, 414, 49-51 (2001)
- [44] L. Novotny et B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006

[45] T. Bauer, P. Banzer, E. Karimi, S. Orlov, A. Rubano, L. Marrucci, E. Santamato, R.W. Boyd et G. Leuchs, "Observation of optical polarization Möbius strips" *Science*, 347, 6225, 964-966 (2015)

[46] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2^{de} eds, Wiley, New York, 1975

[47] S. Hell, "Microscopy and its focal switch" *Nature Methods*, 6, 24-32 (2009)

Chapitre 4 : Effet Kerr de nanoparticules déposées sur substrat

I - Introduction aux effets Kerr optiques et aux processus paramétriques d'ordres trois.

L'effet Kerr est l'un des plus anciens effets non linéaires observés. Le Maser et le Laser ont permis la mise en évidence de ce phénomène par le biais des effets d'autofocalisation créant dans le profil transverse à l'axe optique des effets de granularités appelés en anglais « speckles ». S'il s'agit ainsi d'un des plus vieux phénomènes non linéaires observés, pourtant il reste néanmoins à l'heure actuelle au premier plan d'une pléthore de domaines de recherche touchant à la fois au multiplexage de l'information dans les fibres optiques [1] ou au contrôle de la propagation d'un faisceau laser dans une cavité d'oscillateurs paramétriques optiques (OPO) [2] par exemple.

Ce phénomène physique met en jeu trois photons incidents contrairement aux processus de deuxième ordre qui n'impliquent que deux photons incident seulement.

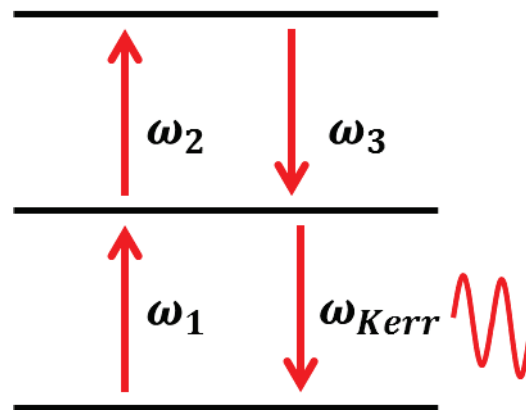


Figure 4.0 Schéma de principe d'une interaction à quatre ondes donnant lieu à un effet Kerr optique.

La particularité de cette réponse non linéaire est que la fréquence de l'onde émise est égale à la fréquence fondamentale de l'onde incidente car un des trois photons mis en jeu lors du processus est de pulsation opposée à celle des deux autres, voir Figure 4.0.

La polarisation non linéaire, source de ce processus, s'écrit ainsi dans le formalisme usuel de l'optique non linéaire :

$$\mathbf{P}(\omega_{Kerr}) = \tilde{\chi}^{(3)}(\omega \quad + \omega \quad - \omega \quad) \therefore \mathbf{E}(\omega \quad) \otimes \mathbf{E}(\omega \quad) \otimes \mathbf{E}^*(\omega \quad) \quad (4-0)$$

avec $\omega_{kerr} = \omega$ et où les fréquences négatives sont introduites à travers l'amplitude conjuguée du champ électromagnétique. Notons enfin que nous avons réduit ici le problème aux effets électriques seulement et que nous avons utilisé l'approximation dipolaire électrique.

La réponse optique non linéaire cubique dans les milieux centrosymétriques provient essentiellement du volume de l'échantillon sondé contrairement à la génération de second harmonique (SHG) qui elle trouve sa source aux interfaces. Les processus quadratiques sont en effet interdits dans le volume des milieux centrosymétriques. Il s'agit donc d'étudier comment les effets non linéaires cubiques à la fréquence incidente, décrits selon l'équation (4-0), modifient la propagation de l'onde incidente à cette fréquence dans le milieu matériel. Cette propagation est décrite par les coefficients d'absorption et de réfraction linéaires du milieu matériel qui peuvent inclure les effets de biréfringence optique. Toutefois, avec l'introduction des effets non linéaires cubiques Kerr, ces coefficients d'absorption dépendent de l'intensité de l'onde incidente se propageant. Il est ainsi possible d'établir une formulation générique [3] permettant de regrouper ces aspects linéaires et non linéaires dans l'indice optique des milieux matériels :

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i \frac{c}{2\omega} \alpha(\omega) \quad (4-1)$$

où $\tilde{n}(\omega)$ est l'indice optique complexe du milieu. Cet indice tient ainsi compte à la fois de l'absorption et de la réfraction linéaire et non linéaire. Les coefficients

$n(\omega)$ et $\alpha(\omega)$ sont donc respectivement les coefficients de réfraction et d'absorption du milieu. Ils s'écrivent par conséquent sous la forme :

$$n(\omega) = n_0 + n_2 I \quad (4-2)$$

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 + \alpha_2 I \quad (4-3)$$

avec n_0 , α_0 , n_2 et α_2 respectivement l'indice de réfraction linéaire, le coefficient d'absorption linéaire, l'indice de réfraction non linéaire et le coefficient d'absorption non linéaire.

Historiquement, les premières mesures d'indices de réfraction et d'absorption non linéaires n_2 et α_2 ont été réalisées dans les années 1970 [3-9] à l'aide de méthodes complexes sur le plan technique telles que des mesures d'interférométrie non linéaire, de mélange à quatre ondes dégénérées, de rotation elliptique ou de distorsion de faisceau. Dans les années 1980 sont apparues les mesures de limitation optique [10] et l'année suivante la bistabilité optique fut introduite à l'aide d'un milieu non linéaire placé en cavité [11]. C'est en 1989 que M. Sheik Bahae et coll. [12] publièrent leur article qui a depuis révolutionné la mesure de ces indices non linéaires. La mesure proposée, et très largement reprise par la suite, est effectuée par un unique faisceau laser à l'aide d'un système appelé Z-scan dont l'efficacité réside à la fois dans la simplicité de la mise en place que de la sensibilité [13] de celle-ci qui est similaire à celle d'une mesure par interférométrie. Cet article de référence aborde au-delà du principe de la mesure les développements théoriques de la transmittance normalisée, celle-ci dépendant de l'indice de réfraction non linéaire n_2 . Lors de ce travail initial, les expressions furent établies pour des matériaux fins, c'est-à-dire tels que l'épaisseur est faible devant le paramètre de Rayleigh du faisceau focalisé, dans le cadre de faisceaux gaussiens. Depuis, un grand nombre de développements et d'améliorations ont été apportés pour des échantillons épais [14] comme pour des faisceaux non gaussiens.

Le principe d'un dispositif de mesures Z-scan, voir Figure 4.1, comporte peu d'éléments optiques. L'échantillon, un film solide le plus généralement, est placé sur un porte-échantillon et est déplacé le long de la direction de propagation du faisceau laser focalisé par une lentille. L'intensité transmise est collectée par un détecteur situé après l'échantillon. En amont de celui-ci est placé un iris. Lorsque celui-ci est ouvert, le détecteur enregistre l'ensemble du faisceau transmis, indépendamment des effets réfractifs. Seuls les effets de l'absorption non linéaire sont donc mesurés. Lorsque l'iris est fermé, seule la partie centrale du faisceau est détectée et les effets à la fois de réfraction et d'absorption sont mesurés. Le séparateur de faisceau sert à enregistrer l'intensité incidente, servant de référence à la mesure, et à corriger cette dernière en cas de fluctuation. Plus récemment, a été proposée une autre méthode pour obtenir ces coefficients non linéaires [15-18]. Le dispositif expérimental associé est appelé montage P-scan au lieu de Z-scan pour indiquer que c'est l'intensité qui varie et non pas la position le long de l'axe optique du montage. L'échantillon est donc fixe et la puissance incidente varie ce qui correspond ainsi à une variation de l'intensité, la section du faisceau étant définie. On appelle également un tel montage expérimental un montage I-scan. Le reste du montage expérimental ne change pas.

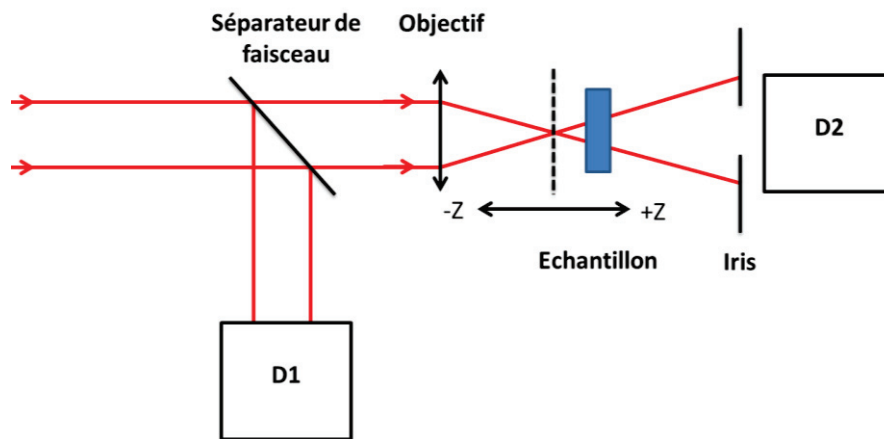


Figure 4.1 : Schéma de principe d'une expérience Z-scan pour la mesure des indices optiques non linéaires.

Dans le système expérimental P-scan, l'échantillon est placé à $0.85 z_r$ du plan focal, où z_r est le paramètre de Rayleigh du faisceau laser après focalisation par la lentille, afin de limiter les dégradations de l'échantillon par une trop forte intensité. En

amont se situe le contrôle de la puissance constitué d'une lame demi-onde, en général pilotée par un ordinateur à distance, et d'un cube polariseur permettant la variation de la puissance d'après la loi de Malus. Ce contrôle a été présenté dans le Chapitre 2 de ce manuscrit.

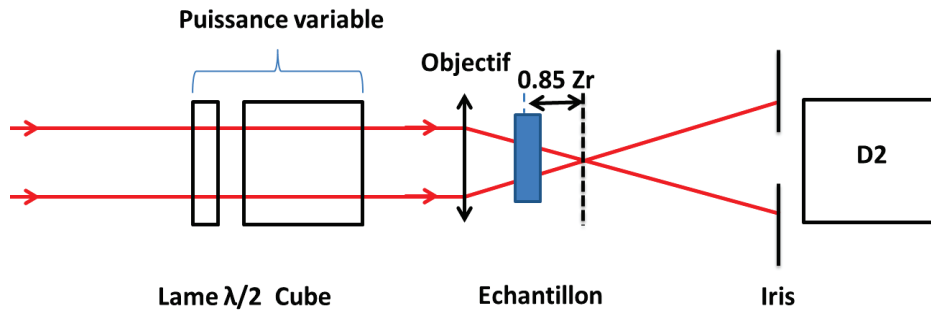


Figure 4.2 : Schéma de principe d'un montage expérimental de type P-scan pour une mesure des indices non linéaires.

Un grand nombre d'expériences basées sur ces deux dispositifs expérimentaux, entre autres, existent et ont permis de mesurer les indices de réfraction et d'absorption non linéaire de très nombreux matériaux. Parmi eux, on retrouve des semi-conducteurs massifs [23, 32], des liquides [15], des cristaux inorganiques, des boîtes quantiques [22], des films [31] ou encore des matériaux composites tels que des verres contenant des nanoparticules métalliques ou bimétalliques ou simplement des films de particules métalliques, notamment d'or, déposé sur substrat, par exemple des substrats de verres [19-21].

La plupart des expériences I-scan et Z-scan ont été par le passé, mais c'est encore très largement le cas aujourd'hui, réalisées dans des conditions de faible focalisation du faisceau laser par une faible ouverture numérique. Ainsi, l'élément optique est le plus souvent une simple lentille de focale centimétrique. Dans ce régime, l'approximation paraxiale présentée au chapitre 2 reste valide. Le cadre général théorique peut être développé sous cette approximation, dans le cadre connu des faisceaux gaussiens. La polarisation incidente du faisceau est donc considérée comme contenue uniquement dans le plan transverse à la direction de propagation de l'onde. Dans ces conditions, la section transverse du faisceau laser reste macroscopique et les inhomogénéités dans le

plan transverse de l'échantillon, ainsi que partiellement dans la direction longitudinale en raison d'un paramètre de Rayleigh relativement conséquent, sont très largement moyennées. Pour atteindre un certain degré de résolution de ces inhomogénéités, qui sont au cœur du travail présenté ici, la mesure doit être effectuée en régime de microscopie très focalisée, c'est-à-dire avec une ouverture numérique de l'élément optique focalisant de manière importante. Pour remplir ces conditions, le recours à un objectif de microscope à forte ouverture numérique a été nécessaire, ce qui de facto rompt l'approximation paraxiale. Le faisceau laser ne peut plus être décrit par le cadre général des faisceaux gaussiens qui doit être remplacé par une approche en faisceaux fortement focalisés. L'une des propriétés qui apparaissent alors est l'existence d'une composante non négligeable du champ électrique dans la direction longitudinale, le long de la direction de propagation. Malgré la diminution considérable du paramètre de Rayleigh dans ces conditions, les échantillons resteront de dimensions bien inférieures à celui-ci puisque nous étudierons des nanostructures métalliques dont la taille est de l'ordre de 100 nm et moins.

Nous développerons ainsi un cadre général pour l'analyse en introduisant une réponse non linéaire microscopique et non pas macroscopique à travers des hyperpolarisabilités plutôt que des susceptibilités, usuellement réservées à une approche macroscopique à travers les équations de Maxwell. Les effets propagatifs seront par conséquent négligeables et simplifieront d'autant plus toute modulation de la propagation de l'onde incidente dans le milieu matériel non linéaire.

II -Origines des effets non linéaires d'ordre trois pour des nanoparticules d'or

L'origine microscopique de la réponse optique non linéaire cubique pour des nanoparticules d'or, permettant la description des effets Kerr, a été proposée par F. Hache et coll. qui en 1988 [25] se sont intéressés à la réponse cubique de nanoparticules métalliques. La réponse non linéaire réduite aux seuls effets électroniques provient ainsi de trois contributions principales :

- La contribution électronique intrabande
- La contribution électronique interbande
- La contribution des électrons chauds

Les contributions impliquant le réseau cristallin ont des caractéristiques temporelles très différentes avec des temps beaucoup plus longs, dans le domaine picoseconde. Compte tenu des excitations par des impulsions femtosecondes, nous avons choisi de nous concentrer sur les effets électroniques uniquement, en l'absence de l'observation d'effets aux temps longs. La première contribution est due aux électrons de conduction essentiellement. Il est possible de la décrire à l'aide de la fonction diélectrique établie avec un modèle de Drude simple :

$$\epsilon_{libre}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_e} \quad (4-4)$$

où ω_p est la fréquence de résonance de plasma et γ_e un coefficient d'amortissement. Pour l'or, métal sur lequel l'étude est ici centrée, cette contribution reste faible. Pour l'or, la susceptibilité électronique intrabande calculée est [26] :

$$\chi_{intra}^{(3)} = -10^{-10} esu = -10^{-18} m^2/V^2$$

La deuxième contribution apparaît pour des énergies de photons suffisantes puisqu'elle correspond à la contribution induite lors de transitions interbandes, notamment entre la couche de valence 5d pour l'or par exemple, et la couche de conduction 6sp. L'ordre de grandeur de cette contribution est [26]:

$$\chi_{inter}^{(3)} = -1.7i \times 10^{-8} esu = -2.4i \times 10^{-16} m^2/V^2$$

On remarque que cette contribution des transitions interbandes est purement imaginaire ce qui traduit au premier ordre un effet sur l'absorption. Cependant, le signe négatif indique aussi une diminution de l'absorption totale, soit une contribution qui s'oppose à l'absorption. Cela correspond donc à un phénomène d'absorption saturée.

La dernière contribution à l'origine de la susceptibilité électronique cubique est la contribution dite des électrons chauds. Elle apparaît lorsqu'une source laser impulsionnelle est utilisée. En effet, lorsqu'une telle impulsion excite les électrons de conduction, le moment dipolaire établi ne disparaît que lorsque les collisions électron-électron ont permis l'établissement d'une nouvelle température, supérieure à la température initiale. Ce temps d'établissement est court, mais fini. De plus, les électrons de conduction ne sont pas en équilibre avec le reste du milieu tant que les collisions électron-ion n'ont pas établi le nouvel équilibre. Dans cette période, les électrons de conduction sont dits « chauds » et ne peuvent être décrits par la même susceptibilité que celle donnée ci-dessus pour un système relaxé à température donnée. L'ordre de grandeur de cette contribution est [26]:

$$\chi_{EC}^{(3)} = i \times 10^{-8} esu = 1.4i \times 10^{-16} m^2/V^2$$

La réponse non linéaire de ces électrons chauds n'est donc pas instantanée mais de l'ordre de 500 fs. La nature et le temps caractéristique des processus de désexcitation pour le retour à un système à l'équilibre étant:

- Collisions $e^- - e^-$ quelques centaines de fs
- Collisions $e^- - phonon$ environ 1 ps
- Collisions $phonon - phonon$ quelques centaines de ps

Ces contributions nous renseignent très finement sur les phénomènes mis en jeu au cours du temps dans la modulation de la susceptibilité électronique cubique de l'or. Parmi elles, on note que seule la contribution des transitions intrabandes est à l'origine de la réfraction non linéaire car c'est la seule contribution réelle. Elle est de plus environ deux ordres de grandeur plus petite que les autres contributions de l'absorption non linéaire. Le caractère dominant et imaginaire des contributions $\chi_{intra}^{(3)}$ et $\chi_{EC}^{(3)}$, toutes deux du même ordre de grandeur mais de signe opposé, se traduit par une compétition systématique de ces deux contributions lors d'une excitation modulant significativement la réponse. Ces deux principales contributions doivent être nécessairement prises en compte [25] et sont à l'origine d'une grande disparité des résultats obtenus pour les coefficients non linéaires de réfraction n_2 et d'absorption α_2 dans l'or en raison de leur dynamique associée [27-35]. Très récemment, cette forte disparité des mesures a été reliée aux durées des impulsions expérimentales utilisées pour mesurer ces susceptibilités électroniques cubiques de l'or. Afin d'illustrer cette disparité dans les mesures, Boyd et coll. [26] ont ainsi directement reporté le paramètre non linéaire β , voir ci-dessous, et la durée des impulsions de l'excitation mais le plus gros travail sur la mise en évidence de ce phénomène revient principalement à Rotenberg et coll. [33] qui ont mesuré le coefficient non linéaire β dans une gamme allant de 0.1 ps à 5.8 ps, voir Figure 4.3.

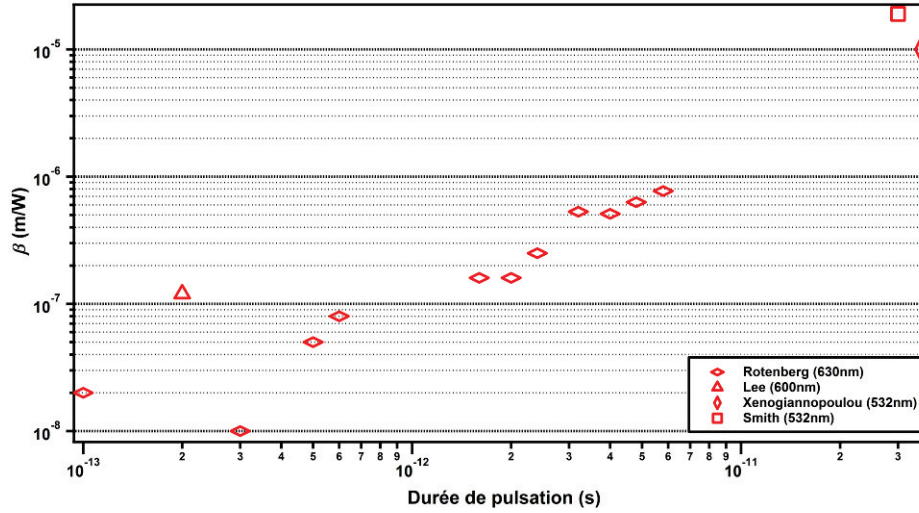


Figure 4.3 Représentation du paramètre β en fonction de la durée d'impulsion du laser (figure adaptée de [26]). Les échelles des axes sont logarithmiques. Le nom des auteurs de ces mesures ainsi que les longueurs d'onde utilisées sont indiquées en encart.

Ils ont ainsi mis en évidence une variation allant de 10^{-8} m/W pour les durées d'impulsion de l'ordre de 100 fs à 10^{-5} m/W pour des durées de 50 ps environ. Ce travail suggère ainsi que selon la durée d'impulsion, différentes contributions sont observées. Ce paramètre β est lié à l'indice d'absorption non linéaire $Im[n_2]$ ou α_2 par la relation :

$$\beta = \frac{2\omega}{c} Im[n_2] \quad (4-5)$$

On notera bien ici que le paramètre β est lié à la partie imaginaire de l'indice non linéaire n_2 . Pour déterminer la susceptibilité $\chi^{(3)}$, il est par contre important de bien tenir compte de l'indice de réfraction linéaire n_0 , et plus particulièrement de sa partie imaginaire n_0' qui est non nulle dans les métaux, mais néanmoins nécessaire pour déterminer la susceptibilité $\chi^{(3)}$, et de la partie réelle de l'indice non linéaire n_2 . Ainsi, la susceptibilité électronique cubique $\chi^{(3)}$ est reliée à l'indice n_2 par la relation :

$$n_2 \left(\frac{m^2}{W} \right) = \frac{3}{4n_0 n_0' \epsilon_0 c} \chi^{(3)} \left(\frac{m^2}{V^2} \right) = \frac{283}{n_0 n_0'} \chi^{(3)} \left(\frac{m^2}{V^2} \right) \quad (4-6)$$

avec n_0' la partie imaginaire de l'indice de réfraction linéaire n_0 , ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, c la vitesse de la lumière dans le vide. C'est à partir de ces relations que nous retrouverons la susceptibilité électronique cubique $\chi^{(3)}$ dans les nanoparticules uniques d'or.

III - Effets non linéaires d'ordre trois de nanoparticules uniques d'or déposées sur un substrat

Le dispositif expérimental utilisé lors de ces expériences a été décrit dans le Chapitre 2 de ce manuscrit mais un élément complémentaire à propos de la source est néanmoins nécessaire puisque la durée d'impulsion joue un rôle important. La source est un laser femtoseconde possédant un taux de répétition de 80 MHz. La durée des impulsions est de 70 fs en sortie de cavité pour une longueur d'onde à 840 nm. Compte tenu des effets d'allongement durant la propagation, nous avons estimé que la durée de ces impulsions est de l'ordre de la centaine de femtosecondes au niveau de l'échantillon. D'après les résultats Figure 4.3, le paramètre β devrait donc être de l'ordre de 10^{-8} m/W.

Dans cette première étude, l'échantillon est constitué de nanoparticules métalliques d'or de 80 nm de diamètre déposées sur un substrat de silice fondue. Ces particules proviennent d'une solution commerciale de nanoparticules d'or (BBI Solutions, Royaume-Uni) et sont préparées dans les mêmes conditions que les dépôts réalisés dans le Chapitre 3 pour l'étude de la réponse SHG de nanoparticules uniques d'or.

1. Expériences et analyses numériques

Afin de mettre en évidence un effet Kerr, tant en réfraction qu'en absorption, pour des nanoparticules d'or à l'échelle d'une particule unique, nous avons sélectionné une gamme d'intensité d'excitation à l'aide d'une roue à densité. La gamme choisie établit un maximum, $P_{max} \cong 9$ mW, car des mesures optiques linéaires [60] sur la dynamique électronique de nanoparticules d'or ont montré que la gamme de quelques

mW est adaptée à l'étude de la réponse linéaire des nanoparticules d'or sans endommagement. Expérimentalement, nous avons réalisé une microscopie de nanoparticules déposées en mode P-scan. Après avoir calculé la fonction réciproque de la loi de Malus, nous avons enregistré différentes images des nanoparticules en variant la puissance incidente par rotation d'une lame demi-onde placée devant un cube polariseur, variant ainsi la puissance incidente entre deux cartographies successives. La puissance initiale a été fixée à $P = 0.1 \text{ mW}$. L'incrément en puissance choisi pour sonder les effets non linéaires entre deux cartographies successives est un incrément de $\Delta P = 0.2 \text{ mW}$ suivant l'expérience. Nous avons ainsi enregistré toute une série d'images à différentes puissances jusqu'à la puissance P_{max} ou une valeur approchant. Les puissances maximales utilisées ont toutes été de l'ordre de 9 mW. Sans effet non linéaire cubique, toutes les images doivent être identiques lorsque les intensités sont normalisées par la puissance incidente. Toute déviation d'une image à l'autre indique au contraire un effet Kerr optique. De cette manière, nous avons observé la variation des indices linéaires et déterminé les indices non linéaires n_2 et α_2 , selon les équations (4-2) et (4-3). Cette expérience est illustrée par la Figure 4.4. Une fois toutes les cartographies obtenues pour chacune des puissances incidentes, nous avons construit une matrice tridimensionnelle de la forme $M(i, j, k)$ où les deux indices i et j correspondent aux pixels d'une image, donc correspondent aux axes X et Y , et le troisième indice k correspond à la puissance incidente.

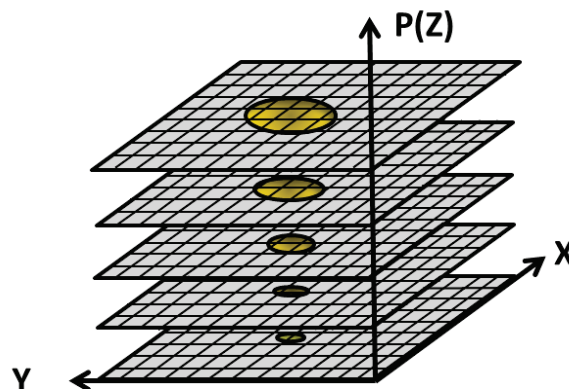


Figure 4.4 : Schéma de principe de construction de la matrice 3D des cartographies de la réponse non linéaire d'une nanoparticule d'or unique. La zone coloriée en jaune représente la réponse d'une nanoparticule unique convoluée par le faisceau laser de puissance grandissante et filtrée par un seuil en intensité fixe.

Afin de corriger tout désalignement entre les différentes images de la pile, nous avons appliqué à cette matrice une correction à l'aide d'un algorithme de localisation de l'intensité. Son rôle est capital car il compense les éventuelles dérives en position des platines piézo-électriques sur la durée de la mesure. Une fois la matrice corrigée, un ajustement polynomial d'ordre trois avec contrainte en fonction de la puissance incidente est appliqué sur chacun des points (i, j) . Cet ajustement polynomial est le suivant :

$$I(x, y) = c(x, y)I^2 + b(x, y)I + a(x, y) \quad (4-7)$$

et permet de construire les cartes $a(x, y)$, $b(x, y)$ et $c(x, y)$ des coefficients de l'ajustement. Dans l'expression (4-7), nous avons identifié les indices i et j avec les positions respectives x et y . Notons aussi que nous avons admis que la section du faisceau est constante et nous sommes donc passés de la puissance à l'intensité incidente. La contrainte imposée lors de l'ajustement est la nullité du coefficient a car l'intensité réfléchie est nulle est l'absence d'intensité d'excitation. Le coefficient $b(x, y)$ correspond à la réponse linéaire de l'échantillon. Cette réponse linéaire provient à la fois du substrat et de la nanoparticule d'or et contient donc la réflexion spéculaire ainsi que la diffusion linéaire par les nanoparticules. Dans les zones très éloignées des nanoparticules, le coefficient $b(x, y)$ est constant et correspond à la réflectivité du substrat. Ce coefficient est par conséquent indépendant de la position (x, y) dans une très large zone sauf à proximité des nanoparticules. Ce coefficient $b(x, y)$ peut se mettre encore sous la forme suivante :

$$b_{eff}(x, y) = b_{substrat}(x, y) + b_{Au}(x, y) + b_{Au-sub}(x, y) \quad (4-8)$$

où $b_{substrat}(x, y)$ est la réflectivité constante du substrat, $b_{Au}(x, y)$ la réflectivité linéaire des nanoparticules d'or et enfin $b_{Au-sub}(x, y)$ le terme d'interférence entre le

substrat et la nanoparticule. Si la réflectivité du substrat peut être admise comme constante pour un substrat parfaitement plan, on peut écrire $b_{\text{substrat}}(x, y) = b_{\text{substrat}}$, en revanche les deux autres termes sont plus délicats à gérer en raison de la morphologie sphérique des nanoparticules. Le coefficient $b(x, y)$ sera noté par la suite dans ce manuscrit $b_{\text{eff}}(x, y)$ et tiendra compte à la fois de la réponse de la nanoparticule et de l'interaction particule-substrat.

Le coefficient $c(x, y)$ décrit quant à lui la réflectivité non linéaire de l'échantillon. Il renseigne directement sur la nature du phénomène physique étudié :

- $c(x, y) < 0$ traduit une chute de l'intensité réfléchie.
- $c(x, y) = 0$ traduit une compensation ou une absence des effets non linéaires.
- $c(x, y) > 0$ traduit une augmentation de l'intensité réfléchie.

Dans tous les cas, deux phénomènes sont en compétition : l'absorption non linéaire qui peut être positive ou négative, a priori, et la réfraction non linéaire qui peut amener à une augmentation ou une diminution de l'intensité mesurée par effets réfractifs focalisant ou défocalisant.

2. Effets Kerr optique de nanoparticules de 80 nm de diamètre déposées sur substrat

Une cartographie, voir Figure 4.5, d'une zone de l'échantillon contenant trois nanoparticules de 80 nm de diamètre a d'abord été réalisée pour une puissance de 0.7 mW. Ici, la puissance est faible et correspond donc a priori à une cartographie proche de la cartographie linéaire. On observe clairement trois nanoparticules sans interaction, les distances entre elles étant trop importantes. La circularité des zones de forte réflexion, ainsi que leur faible diamètre résultant de la convolution par le faisceau laser focalisé, indique clairement la présence d'une seule particule dans chacune des trois zones.

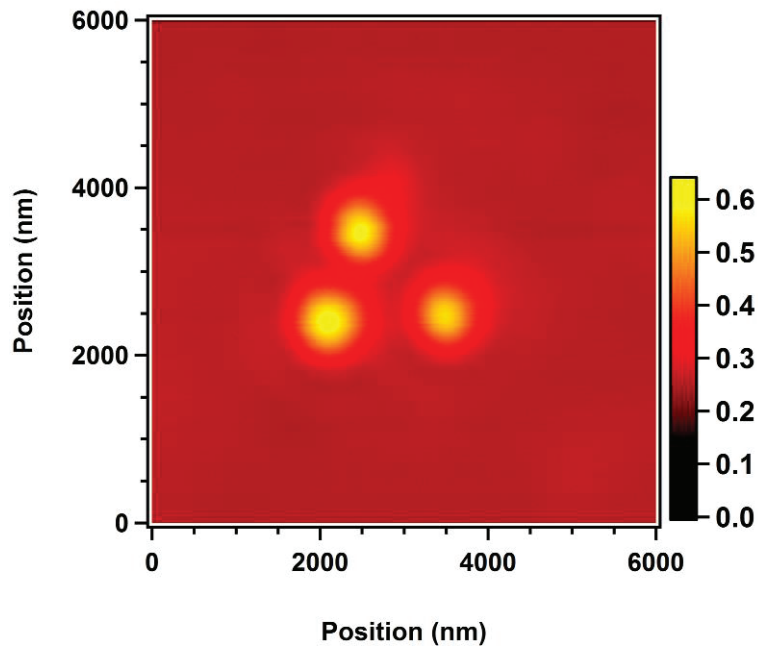


Figure 4.5 : Image en réflexion à 840 nm d'une zone de l'échantillon contenant trois nanoparticules sphériques de 80 nm de diamètre pour une puissance incidente de 0.7 mW.

Le diamètre de ces zones circulaires, environ 600 nm, correspond assez bien au diamètre attendu en appliquant le critère de Rayleigh au faisceau laser à une longueur d'onde incidente de 840 nm. On obtient dans ce cas $\Delta x = 409 \text{ nm}$. L'intensité relative réfléchie par les nanoparticules est aussi légèrement variable. Cette variation n'est pas surprenante et peut notamment provenir de légères variations de la taille des nanoparticules par exemple.

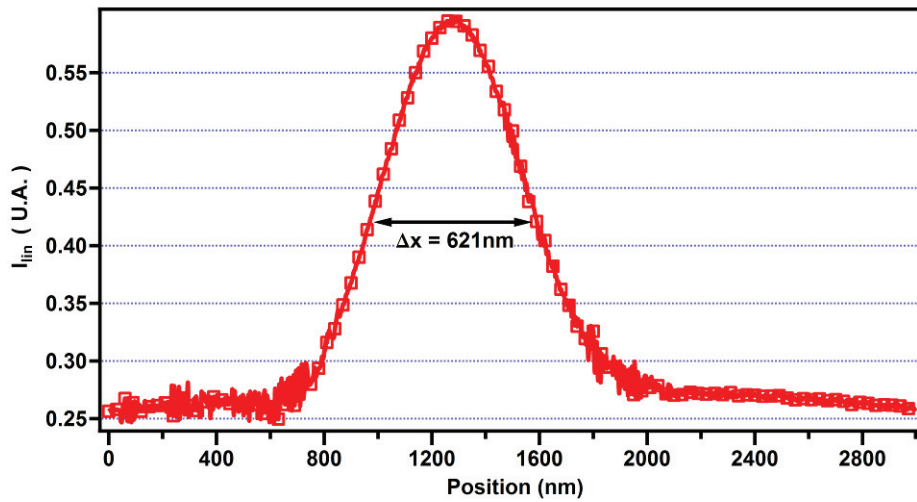


Figure 4.6 : Profil transverse de l'intensité réfléchie par une nanoparticule d'or sphérique de 80 nm de diamètre. La puissance est de 0.7 mW

Les coefficients $b_{eff}(x,y)$, et $c(x,y)$ ont été déterminés par ajustement avec l'équation (4-7) en chacun des points des cartographies expérimentales. Nous avons ainsi produit une cartographie de la réponse linéaire, le coefficient $b_{eff}(x,y)$, et non linéaire, le coefficient $c(x,y)$, pour cette zone de l'échantillon contenant ces trois nanoparticules. La carte du coefficient $b_{eff}(x,y)$ obtenue est présentée en Figure 4.7. Il s'agit donc d'une cartographie strictement linéaire dont l'intensité peut-être considérée comme normalisée.

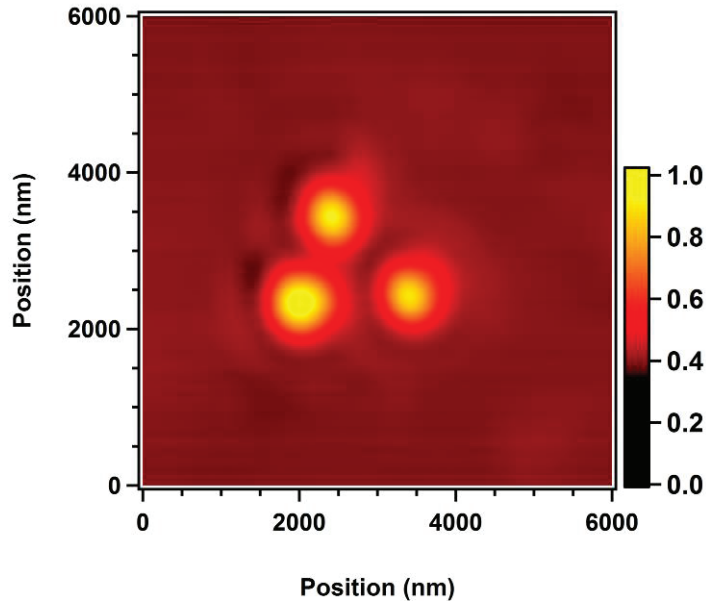


Figure 4.7 : Cartographie linéaire $b_{eff}(x, y)$ de la zone présentée ci-dessus en Figure 4.5.

On observe sur cette figure le profil d'Airy pour les trois nanoparticules sphériques. Autour du pic principal d'intensité se dessine le léger anneau un peu plus sombre attendu. Le fond homogène loin des nanoparticules est uniforme et correspond à la réflexion de l'onde incidente par le substrat de silice fondue. L'origine de l'anneau par contre est double. Il provient du premier cercle de la figure d'Airy ainsi que du terme b_{Au-Sub} qui décrit les interférences, ici destructives, entre les amplitudes réfléchies par le substrat et la nanoparticule.

La cartographie du coefficient non linéaire $c(x, y)$ est présentée sur la Figure 4.8. Elle présente la signature des effets non linéaires cubiques Kerr, c'est-à-dire à la fois les effets de réfraction et d'absorption non linéaire sur les trois nanoparticules d'or déposées.

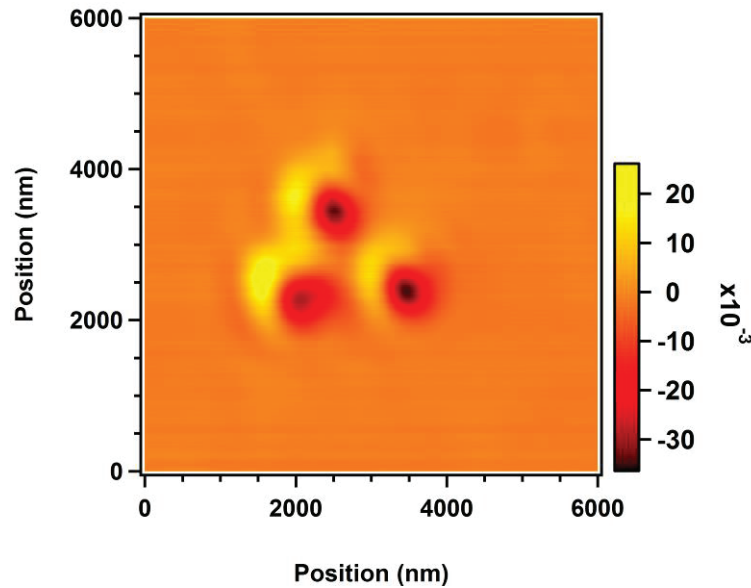


Figure 4.8 : Cartographie non linéaire $c(x, y)$ de la zone présentée ci-dessus en Figure 4.5

Le substrat homogène apparaît de couleur rouge-orangé, correspondant à une valeur nulle du coefficient $c(x, y)$. La silice fondue possède en effet un coefficient de réfraction non linéaire très faible et non détectée dans cette expérience. Par contre, les trois nanoparticules apparaissent sur une gamme de couleur allant du noire à l'orange correspondant à un coefficient non linéaire négatif. Il s'agit donc d'une contribution amenant une diminution de l'intensité réfléchie. Au centre de ces zones circulaires ou quasi circulaires, on peut estimer que les effets réfractifs et diffusifs sont négligeables en première approximation. Cette diminution de l'intensité est le résultat d'une absorption non linéaire positive : l'absorption totale augmente et la réflectivité diminue. De manière intéressante, un halo asymétrique apparaît en couleur jaune, comme une augmentation de l'intensité réfléchie et collectée par l'objectif de microscope. Ce halo correspond à un coefficient non linéaire positif qui pourrait être associé à des effets réfractifs conduisant à une augmentation de la lumière réfléchie. Néanmoins, le caractère asymétrique de ce halo, et dans une moindre mesure, des zones d'intensité réduite, n'est pas expliqué. Il pourrait tout à fait résulter d'un petit défaut d'alignement pour lequel le substrat n'est pas tout à fait perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau laser.

Nous pouvons observer d'une manière légèrement différente l'ajustement par le polynôme (4-7). En Figure 4.9, nous avons reporté l'intensité réfléchie en fonction de l'intensité incidente pour trois points de la cartographie : le substrat, le centre

représentant une diminution du signal collecté et le halo traduisant une augmentation de ce dernier. Ce graphe correspond mieux aux graphes traditionnels des mesures P-scan. Nous retrouvons bien les trois comportements physiques distincts indiqués ci-dessus : une droite et des formes polynomiales. Ces profils mettent en évidence les phénomènes d'absorption et de réfraction non linéaire de la particule ainsi que la réponse optique linéaire du substrat.

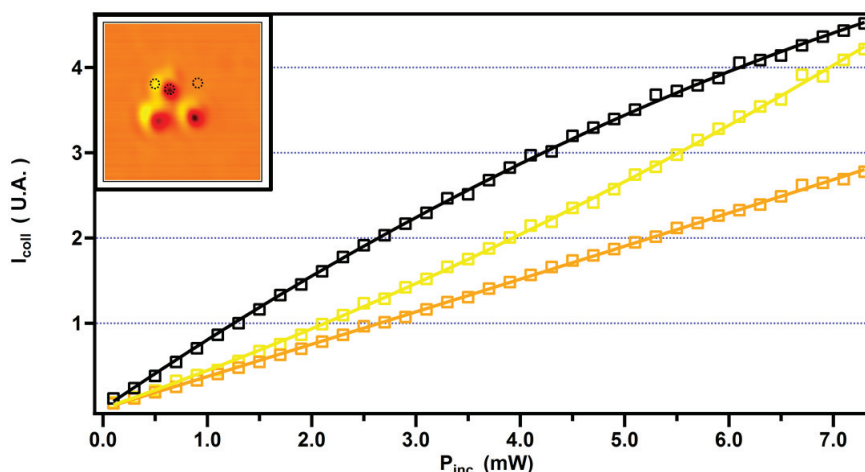


Figure 4.9 : Intensité collectée en réflexion en fonction de la puissance incidente pour trois points indiqués par des cercles dans l'insert. Les couleurs correspondent aux couleurs du processus associé. Les marqueurs sont les points expérimentaux tandis que les courbes pleines représentent les ajustements par le polynôme d'ordre trois avec contrainte. Les cercles en tirets dans l'encart représentent les trois positions des profils dans l'image non linéaire.

La réponse optique du substrat est parfaitement linéaire comme attendu en raison de la très faible non linéarité de la silice fondue. Elle n'est pas détectée au cours de cette expérience. Cette réponse linéaire témoigne aussi de la justesse de la fonction réciproque, du comportement linéaire du photomultiplicateur, de la stabilité de la source laser ainsi que des faibles effets thermiques pouvant engendrer des dérives de la focalisation et de la position des platines. Sur le centre de la particule et sur son halo, les profils confortent l'analyse précédente. La zone sombre correspond à une absorption non linéaire positive, contribuant à l'augmentation de l'absorption totale. On observe par conséquent une saturation de l'intensité réfléchie aux fortes puissances. Le halo montre par contre très clairement une augmentation de l'intensité réfléchie collectée en fonction de la puissance incidente. Puisque la particule n'est plus centrée dans ce cas là,

il est possible que les non-linéarités affectent la distribution angulaire de l'intensité diffusée.

D'après ces résultats expérimentaux, nous observons que les phénomènes non linéaires cubiques peuvent être observés pour une nanoparticule unique d'or éclairée dans le régime des faisceaux très focalisés. L'analyse en cartographies de champ permet de distinguer spatialement la dominance et la localisation préférentielle de la réfraction et de l'absorption non linéaire. Une forte dissymétrie dans la réponse non linéaire globale est aussi observée. Malgré une distribution spatiale où l'absorption non linéaire semble dominer la réponse optique de façon relativement sphérique, l'origine du halo fortement asymétrique reste incomprise. Pour aller plus loin, nous avons réalisé une analyse en fonction de la taille des nanoparticules.

3. Étude en taille des réponses non linéaires d'ordre 3

Dans la section précédente, nous avons montré que des particules sphériques de 80 nm avaient un comportement non linéaire cubique pour des puissances incidentes de l'ordre du mW. Dans cette section, nous présentons une étude en fonction de la taille des nanoparticules. Le but est de mettre en évidence une éventuelle corrélation entre cette réponse non linéaire et le volume des nanoparticules. Les non-linéarités cubiques sont en effet des effets de volume. D'autre part, nous voulons savoir si le halo asymétrique est intimement lié à la réponse des nanoparticules ou bien s'il provient d'une autre source, comme un biais expérimental.

La taille des nanoparticules étudiées ont été les suivantes : 20 nm, 80 nm et 150 nm de diamètre. Les mêmes conditions de préparation de chacun de nos échantillons, c'est-à-dire provenance commerciale, dilution par eau Millipore et « spin coating » sur le substrat, ont bien entendu prévalu. Notre étude commence par l'analyse de la réponse non linéaire des nanoparticules d'or de 150 nm de diamètre. Une première cartographie représentant la réponse linéaire de la zone d'étude, voir Figure 4.10, montre deux nanoparticules uniques de 150 nm de diamètre.

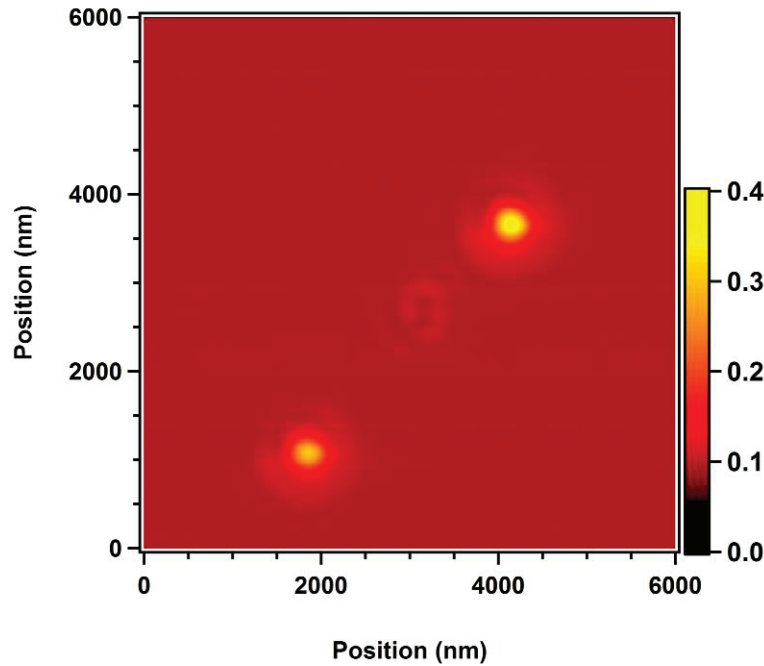


Figure 4.10 : Réponse linéaire de nanoparticules uniques de 150 nm de diamètre déposées sur un substrat de silice fondue.

Les pics d'intensités sont tous deux circulaires et leur dimension est compatible avec le produit de convolution du faisceau focalisé avec le diamètre des particules. Une différence notable est toutefois observée entre les deux nanoparticules du point de vue de l'intensité de la réponse linéaire. Malgré une forme et une taille très similaire, il existe une dispersion pour ces deux paramètres. En conclusion, la réponse optique linéaire d'une particule unique de 150 nm de diamètre possède essentiellement les mêmes caractéristiques que celle de 80 nm. Nous avons ensuite réalisé une succession de cartographies pour différentes puissances, en augmentant celle-ci de 0.3 mW entre chaque image. En appliquant les algorithmes de corrections pour effectuer un recentrage puis d'analyse, nous avons pu alors tracer les cartographies des deux coefficients $b_{eff}(x, y)$ et $c(x, y)$.

L'image correspondante du coefficient $b_{eff}(x, y)$ est présentée sur la Figure 4.11. Cette image est très similaire à celle obtenue pour des particules de 80 nm de diamètre.

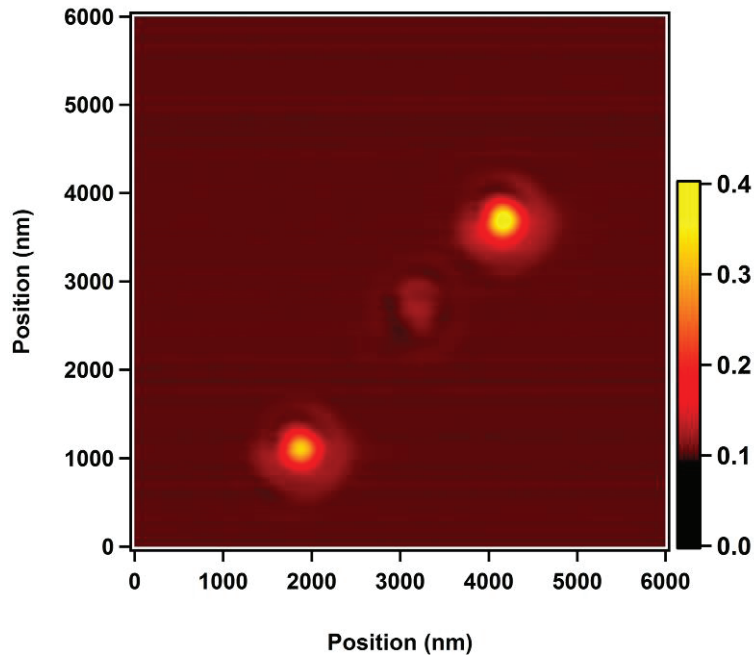


Figure 4.11 : Image du coefficient $b_{eff}(x, y)$ pour des nanoparticules d'or de 150 nm de diamètre déposées sur un substrat de silice fondue.

Du point de vue non linéaire, nous nous intéressons à la cartographie du coefficient $c(x, y)$ présentée sur la Figure 4.12. Le substrat présente une réponse homogène proche de zéro comme attendu en raison de la réponse non linéaire négligeable de la silice fondue. Les particules de 150 nm de diamètre apparaissent à nouveau, comme pour les nanoparticules de 80 nm de diamètre avec une zone de forte magnitude autour de la nanoparticule et une zone sombre au centre, a priori sur la position de la particule. La zone intense est plus symétrique que pour les nanoparticules de 80 nm de diamètre, mais reste assez dissymétrique. La zone centrale sombre correspond à un coefficient $c(x, y)$ négatif indiquant une zone d'absorption non linéaire positive, conduisant à la diminution de l'intensité laser réfléchiée. Cette zone reste par contre assez symétrique.

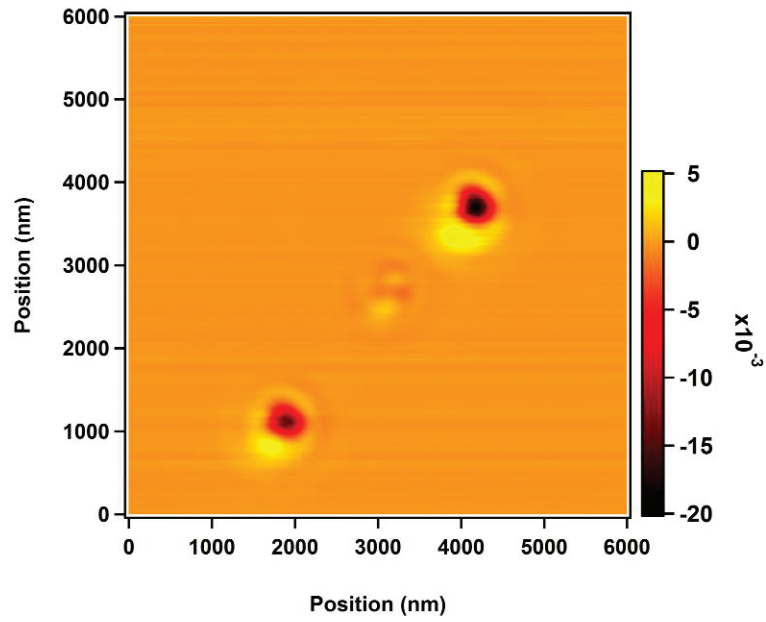


Figure 4.12 : Image du coefficient non linéaire $c(x, y)$ pour des nanoparticules d'or de 150 nm de diamètre déposées sur un substrat de silice fondue.

Nous avons aussi étudié la réponse en réflexion de nanoparticules de 20 nm de diamètre. La réponse globale en rétro réflexion est présentée sur la Figure 4.13 et montre une série de pics d'intensité plus élevée que le fond.

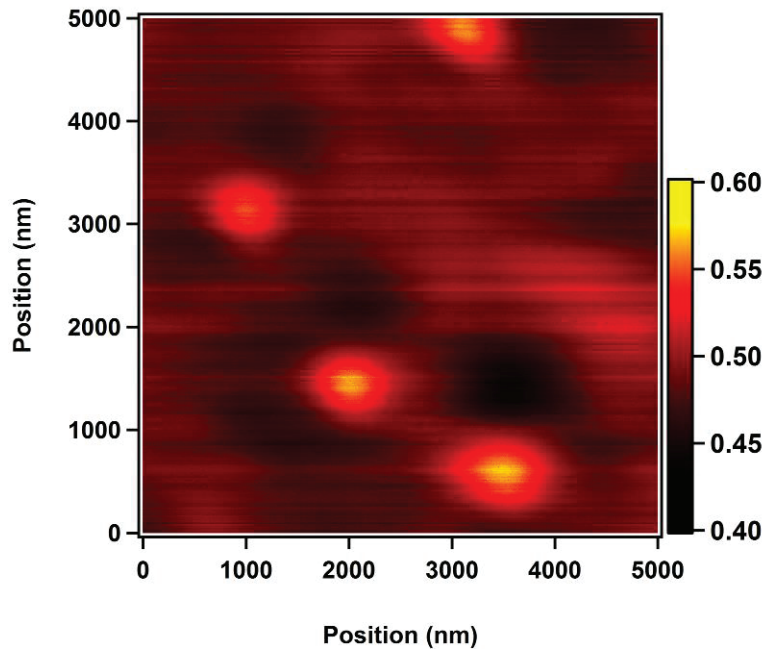


Figure 4.13 : Réponse optique de nanoparticules d'or de 20 nm de diamètres déposées sur substrat de silice fondue.

Compte tenu de la taille réduite des nanoparticules, l'intensité de ces derniers pics est bien moins élevée que celle observée précédemment pour des nanoparticules de 80 ou 150 nm de diamètre. De plus, une zone sombre située au-dessus de ces pics d'intensités sont présents, attribuée à un biais d'alignement du système qui à cette échelle prend des proportions plus importantes que pour de fortes particules. L'analyse des coefficients $b_{eff}(x, y)$ et $c(x, y)$ a été réalisée de manière similaire aux précédentes analyses. La cartographie du coefficient $b_{eff}(x, y)$ correspondant aux effets linéaires est présentée sur la Figure 4.14. Les pics en intensité plus élevée correspondant aux nanoparticules sont clairement visibles. Leur symétrie circulaire indique a priori l'observation de plusieurs nanoparticules bien dispersées.

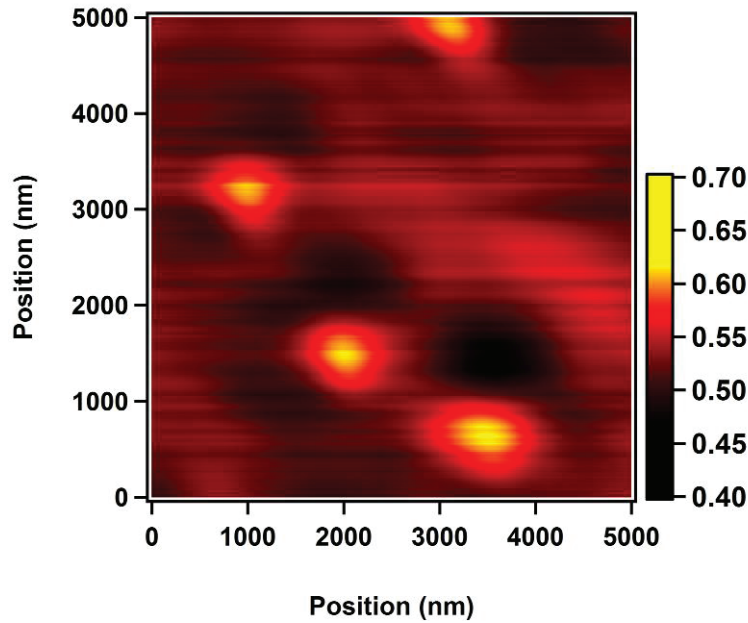


Figure 4.14 : Image du coefficient $b_{eff}(x, y)$ pour des nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre déposées sur un substrat de silice fondue.

Sur la cartographie du coefficient non linéaire $c(x, y)$, voir Figure 4.15, nous observons les nanoparticules de 20 nm de diamètre de la même manière que pour les particules de 80 nm et de 150 nm de diamètre, sous la forme d'une zone sombre. L'absorption non linéaire des nanoparticules est à nouveau clairement observée. En revanche, le halo de forte intensité se présente sous la forme d'une seule zone de plus forte intensité toujours située en dessous de la zone sombre. Ce halo est donc a priori bien réel, mais difficile toujours à interpréter.

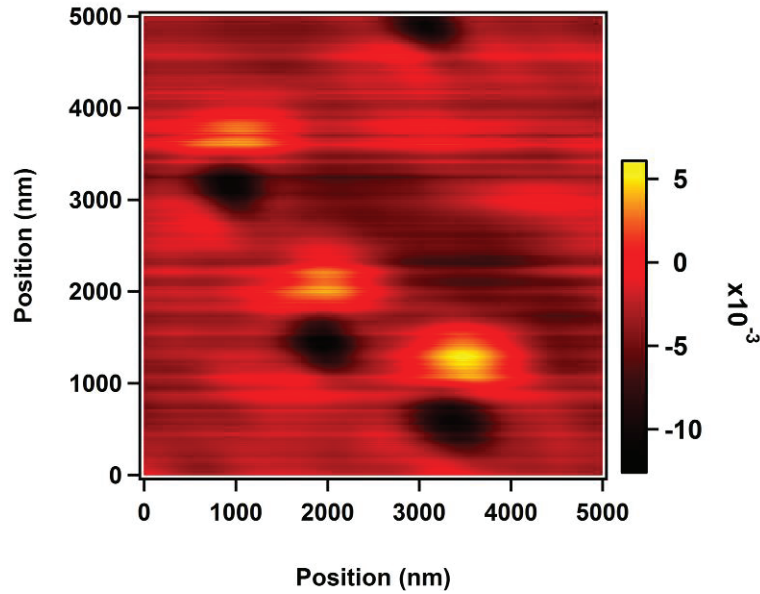


Figure 4.15 : Image du coefficient $c(x, y)$ pour des nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre déposées sur un substrat de silice fondue.

Nous avons ainsi mis en évidence pour les trois tailles étudiées une prédominance de l'absorption non linéaire, clairement observée sous la forme d'une zone sombre dans les images du coefficient non linéaire $c(x, y)$. Par contre, la réfraction non linéaire semble apparaître sous la forme d'un halo de plus forte intensité dont il est difficile de déterminer l'origine et les propriétés exactes. La dispersion en taille d'une particule à l'autre vient de plus brouiller l'analyse et les conclusions. Par exemple, pour les nanoparticules de 150 nm de diamètre, voir Figure 4.16 sur laquelle le graphe de l'intensité réfléchie en fonction de l'intensité incidente est reporté pour deux nanoparticules, on peut estimer à environ 20% l'écart en intensité mesurée sur le halo et jusqu'à 35% pour les zones d'absorption non linéaire. Cette dispersion s'explique aisément par des effets de taille des nanoparticules, d'autant que les effets non linéaires sont cubiques, d'origine volumique en raison de la parité du processus. De tels écarts ont été observés de même sur les nanoparticules de 80 nm de diamètre.

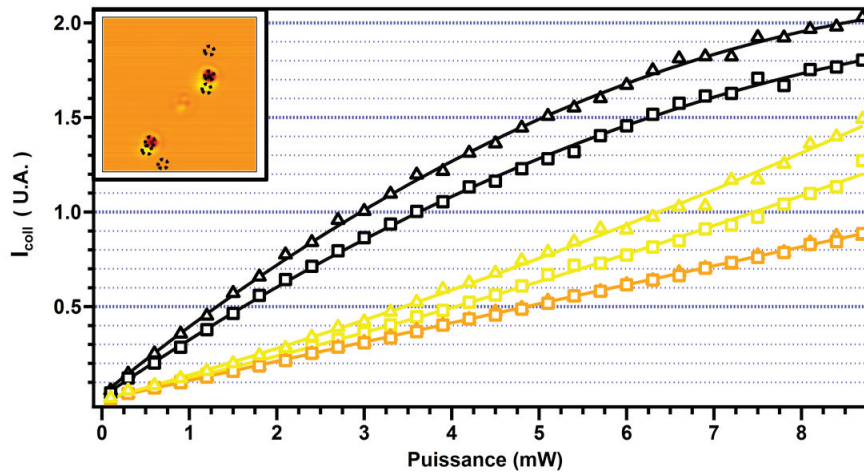


Figure 4.16 : Intensité réfléchiée en fonction de l'intensité incidente des deux particules d'or de 150nm de diamètres . Les couleurs noires, jaune et orange correspondent respectivement aux mesures de la zone de diminution d'intensité, de réfraction et du substrat. Les marqueurs en triangles correspondent à la particule du haut. Les marqueurs en carré à la particule du bas. L'encart donne la position des profils par rapport à l'image des effets non linéaire, Figure 4.12.

L'intensité réfléchiée par le substrat varie avec un écart inférieur au pourcent d'une zone à l'autre indiquant une réelle dispersion des mesures sur les nanoparticules uniquement. Un écart aussi faible montre de même l'absence de désalignement du substrat par rapport à la direction de propagation de la lumière incidente.

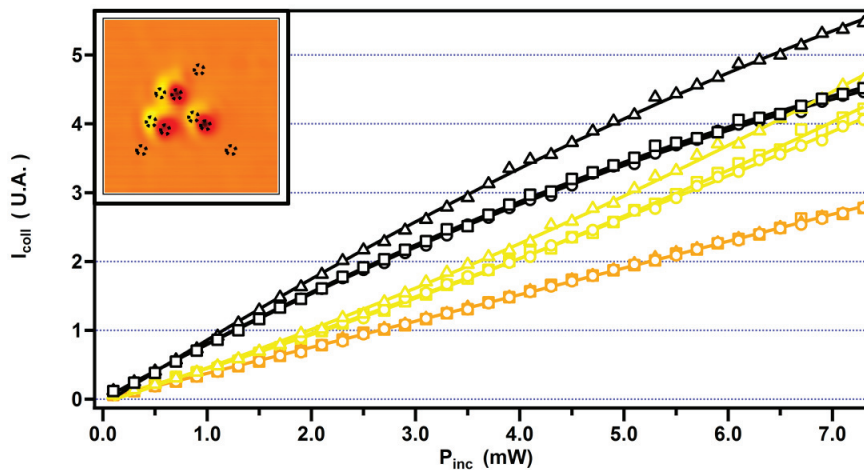


Figure 4.17 : Intensité réfléchiée en fonction de l'intensité incidente pour trois nanoparticules uniques de 80 nm de diamètre : les marqueurs en carrés, triangles et ronds prennent respectivement la mesure des processus de la particule du haut, de la particule de gauche et de la particule de droite. Les couleurs correspondent aux différents processus : jaune réfraction non linéaire, noir absorption non linéaire et orange pour le substrat. Les cercles en tirets montrent la position des différents profils, voir Figure 4.12.

Quelques enseignements peuvent être tirés d'une première analyse qualitative de ces résultats. Tout d'abord, nous observons clairement une absorption non linéaire négative conduisant à une limitation de l'intensité réfléchie pour les trois tailles de nanoparticules. Pour la réfraction non linéaire, celle-ci semble aussi être observable à travers un halo dont la symétrie exacte reste à comprendre. De plus, ces observations sont assujetties au problème de la dispersion en taille et forme exactes. En toute rigueur, le rôle du substrat reste aussi à déterminer. Il est toutefois probable que son effet soit moindre pour les effets Kerr que pour les effets non linéaires quadratiques car les effets Kerr dépendent des effets de volume. Néanmoins, le substrat pourrait modifier la réponse à travers des effets variés comme la charge image et donc une polarisation induite, la déformation de la particule ou les décalages de résonances par rapport à des nanoparticules non déposées. Il convient maintenant de présenter une approche quantitative de ces observations en modélisant notamment les conditions expérimentales de focalisation du faisceau laser incident en vue de déterminer les coefficients d'absorption et de réfraction non linéaire α_2 et n_2 .

4. Calcul des coefficients de réfraction et d'absorption non linéaires

Dans la section précédente, nous avons présenté qualitativement les mesures obtenues par imagerie non linéaire pour des nanoparticules d'un diamètre de 20, 80 ou 150 nm déposées sur un substrat de silice fondue. Un cadre théorique général doit maintenant être développé afin de calculer numériquement les coefficients d'absorption $\alpha_2(\omega)$ et de réfraction $n_2(\omega)$ non linéaire.

Étant donné que nous réalisons une expérience en réflexion, l'intensité s'écrit comme :

$$I = RI_0 \tag{4-9}$$

avec I_0 l'intensité incidente sur le matériau et R la réflectance de l'échantillon. Cette réflectance est une fonction de la position sur l'échantillon, car si nous considérons le faisceau lumineux incident infiniment fin, alors la réflectance peut être celle de l'or des nanoparticules ou de la silice fondue constituant le substrat. Ici, nous négligeons la nature exacte de la zone « or ». En effet, celle-ci est constituée par des nanoparticules métalliques et donc une approche plus propre nécessite une description par la théorie de Mie, ce qui sera abordé plus tard. En utilisant une incidence normale et un indice optique de l'échantillon sous forme complexe $n_2 = n_{20} + i\kappa_{20}$ pour tenir compte à la fois de la silice fondue et de l'or, nous obtenons

$$I = \left| \frac{1 - n_{20} - i\kappa_{20}}{1 + n_{20} + i\kappa_{20}} \right|^2 I_0 \quad (4-10)$$

Compte tenu de la taille de l'échantillon, constituées par des nanoparticules d'or de 20 à 150 nanomètres de diamètre, le coefficient d'absorption peut être supposé petit et nous pouvons donc développer cette expression qui se réécrit sous la forme :

$$I = b_{eff} I_0 + cI_0^2 \quad (4-11)$$

qui est bien l'expression avec laquelle nous avons analysé de manière simple les images non linéaires. Cependant, pour aller loin de manière quantitative, cette analyse ne suffit pas et nous avons utilisé la théorie de Mie.

IV - Théorie de Mie et effets Kerr : simulation de la réponse non linéaire cubique d'une nanoparticule

Nous présentons dans cette section un développement théorique visant à déterminer quantitativement les coefficients non linéaires d'absorption et de réfraction des nanoparticules d'or. Les expériences étant réalisées dans le cadre de faisceaux fortement focalisés, ce modèle est largement construit à partir des travaux développés par J. Lermé et coll. [43, 44] pour trouver les valeurs des poids des composantes multipolaires d'un faisceau incident très focalisé. Ce développement multipolaire tient compte de la présence du substrat. Ce cadre général sera ensuite étendu aux effets Kerr en ajoutant un degré de liberté dans les indices optiques à travers une dépendance linéaire avec l'intensité incidente. Nous pourrions ainsi comparer les résultats expérimentaux aux résultats théoriques et proposer une valeur sur la susceptibilité non linéaire cubique $\chi^{(3)}$ pour une nanoparticule unique.

Ce modèle s'inscrit dans le cadre de la théorie de Mie généralisée, c'est-à-dire développée pour un champ excitateur quelconque. En effet, la théorie de Mie simple est construite en symétrie sphérique pour un champ incident sous la forme d'une onde plane. Cette théorie simple est à la base de nombreuses résolutions analytiques pour des systèmes à symétrie sphérique ou quasi sphérique [50]. Cependant, nous avons clairement établi au cours du Chapitre 2 que l'onde plane est une approximation trop grossière de notre géométrie impliquant des objectifs de microscope à forte ouverture numérique. La théorie de Mie simple n'est pas présentée dans ce chapitre. L'utilisation d'objectifs de forte ouverture numérique pourrait être décrite par une approche en faisceau gaussien, somme d'ondes planes. Nous pourrions ainsi nous ramener à l'utilisation de la théorie de Mie simple. Toutefois, deux problèmes se posent alors. Le premier problème provient du fait qu'au point focal, le front d'onde est plan. Or développer un faisceau gaussien en somme d'ondes planes d'incidence différente conduit à un front d'onde sphérique et donc non plan. Le second problème est lié au rapport de taille entre le col du faisceau focalisé et la nanoparticule. Pour les nanoparticules de plus fort diamètre, ici 150 nm, ce rapport ne tend plus vers zéro et les effets des gradients du champ sont importants. Ils ne sont pas pris en compte dans une

théorie de Mie simple alors qu'ils jouent un rôle non négligeable dans la réponse de ces nanoparticules [43].

1. Réponse d'une sphère située dans le plan focal d'un faisceau laser incident très focalisé.

Dans le Chapitre 2, nous avons montré que sous l'effet d'une focalisation sous grande ouverture numérique, le champ électromagnétique pour une onde plane incidente polarisée rectilignement suivant la direction x avant l'objectif possédant au plan focal les composantes cartésiennes suivantes :

$$E_x(z, \rho, \phi_m) = K [I_0 + I_2 \cos(2\phi_m)] \quad (4-12)$$

$$E_y(z, \rho, \phi_m) = KI_2 \sin(2\phi_m) \quad (4-13)$$

$$E_z(z, \rho, \phi_m) = -2iK I_1 \cos(\phi_m) \quad (4-14)$$

où la direction z porte la direction de propagation du faisceau incident. Le coefficient K est défini par la relation :

$$K = \frac{-ik}{2} f \exp(ikf) E_0 \quad (4-15)$$

où k est le vecteur d'onde incident, f la distance focale et E_0 l'amplitude du champ incident et les intégrales I_n sont :

$$I_0(\rho, z) = \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} d\theta \sin(\theta) \sqrt{\cos(\theta)} [1 + \cos(\theta)] J_0[k\rho \sin(\theta)] \exp(ikz \cos(\theta)) \quad (4-16)$$

$$I_1(\rho, z) = \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} d\theta \sin(\theta)^2 \sqrt{\cos(\theta)} J_1[k\rho \sin(\theta)] \exp(ikz \cos(\theta)) \quad (4-17)$$

$$I_2(\rho, z) = \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} d\theta \sin(\theta) \sqrt{\cos(\theta)} [1 - \cos(\theta)] J_2[k\rho \sin(\theta)] \exp(ikz \cos(\theta)) \quad (4-18)$$

Les fonctions $J_n(k\rho \sin\theta)$ sont les fonctions de Bessel sphériques d'ordre n . La coordonnée polaire ρ est la position du champ dans le plan transverse à la direction de propagation et ϕ est l'angle méridien entre la direction de polarisation x et les rayons incidents tandis que θ est l'angle sous lequel les rayons incidents arrivent sur l'échantillon. Les bornes des intégrales sont ici définies par l'ouverture numérique, de θ_{min} à θ_{max} .

2. Théorie sur l'effet Kerr d'une nanoparticule unique

La procédure utilisée dans les références [43-48] pour calculer les poids des harmoniques sphériques vectorielles est décrite en détail dans cette partie. Les hypothèses de départ sont les suivantes :

- Le substrat n'a pas d'effets non linéaires.
- La réponse du substrat est invariante par translation.
- Le champ incident qui excite la nanoparticule est focalisé dans le régime des faisceaux très focalisés.

On définit alors le champ électrique total détecté par le photomultiplicateur $\mathbf{E}_{det}(\mathbf{r})$ comme :

$$\mathbf{E}_{det}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_s(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{ref}(\mathbf{r}) \quad (4-19)$$

avec $\mathbf{E}_s(\mathbf{r})$ le champ diffusé par la particule et $\mathbf{E}_{ref}(\mathbf{r})$ le champ réfléchi par le substrat.

a. Calcul des poids pour le substrat

On décompose tout d'abord le champ $\mathbf{E}_{ref}(\mathbf{r})$ en composantes de Fourier par la relation suivante [47-48] permettant ainsi d'obtenir des sommes d'ondes planes :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= \iint \mathbf{E}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) dk_x dk_y \\ &= \int_0^{2\pi} \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} \mathbf{E}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) k^2 \sin(\theta) \cos(\theta) d\theta d\phi \end{aligned} \quad (4-20)$$

L'amplitude obtenue par la méthode des phases stationnaires conduit à l'expression analytique suivante de $E(k)$ [48,49] :

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}) = -i \frac{\lambda_0}{(2\pi)^2} \frac{1}{n \cos(\theta)} f \exp(ikf) \mathbf{E}_f(\theta, \phi) \quad (4-21)$$

avec $\mathbf{E}_f(\theta, \phi)$ l'amplitude en champ lointain du champ électrique incident juste après la lentille de focalisation, c'est-à-dire dans l'environnement proche du plan focal. L'expression de ce dernier s'écrit comme :

$$\mathbf{E}_f(\theta, \phi) = E_0 \sqrt{\cos(\theta)} \{ [\cos(\theta) \cos^2(\phi) + \sin^2(\phi)] \mathbf{e}_x + [\cos(\theta) - 1] \cos(\theta) \sin(\theta) \mathbf{e}_y - \sin(\theta) \cos(\phi) \mathbf{e}_z \} \quad (4-22)$$

Le vecteur d'onde associé dépend des angles polaires et est décrit par la relation suivante :

$$\mathbf{k}(\theta, \phi) = k [\sin(\theta) \cos(\phi) \mathbf{e}_x + \sin(\theta) \sin(\phi) \mathbf{e}_y + \cos(\theta) \mathbf{e}_z] = k \mathbf{e}_r \quad (4-23)$$

Le facteur $\sqrt{\cos(\theta)}$ dans l'équation (4-22) provient de la conservation de l'énergie. Ce facteur traduit le fait que des rayons lumineux qui étaient parallèles avant la lentille sont maintenant focalisés en un point. Le champ incident avant la lentille est ici décrit par une simple onde plane. On le définit donc par :

$$\mathbf{E}_f = E_0 \sqrt{\cos(\theta)} \mathbf{e}_x \quad (4-24)$$

Ce champ est décomposable en ses composantes S et P donnant l'expression :

$$\mathbf{E}_f = E_0 \sqrt{\cos(\theta)} \{ \cos(\phi) \mathbf{e}_\theta - \sin(\phi) \mathbf{e}_\phi \} \quad (4-25)$$

C'est cette équation que l'on injecte dans l'expression du champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ afin de réaliser un développement sur les états de polarisations S et P. Il est alors possible d'écrire ce champ comme :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{K}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} \sin(\theta) \sqrt{\cos(\theta)} \{ \cos(\phi) \mathbf{e}_\theta - \sin(\phi) \mathbf{e}_\phi \} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d\theta d\phi \quad (4-26)$$

Ici, le substrat agit comme un réflecteur uniforme parfait. En utilisant les coefficients de Fresnel, nous pouvons encore réécrire :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{ref}(\mathbf{r}) = \frac{K}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} \sin(\theta) \sqrt{\cos(\theta)} \{ \cos(\phi) R_{sub}^\theta(\theta) \mathbf{e}_\theta \\ - \sin(\phi) R_{sub}^\phi(\theta) \mathbf{e}_\phi \} \exp(i\mathbf{k}.\mathbf{r}) d\theta d\phi \end{aligned} \quad (4-27)$$

En appliquant maintenant un développement en ondes partielles d'après la théorie de Mie généralisée, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{ref}(\mathbf{r}) = \frac{K}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} \sin(\theta) \sqrt{\cos(\theta)} \{ \cos(\phi) R_{sub}^\theta(\theta) (e_{mn}^{(p)} \mathbf{M}_{nm} + u_{mn}^{(p)} \mathbf{N}_{nm}) \\ - \sin(\phi) R_{sub}^\phi(\theta) (e_{mn}^{(s)} \mathbf{M}_{nm} + u_{mn}^{(s)} \mathbf{N}_{nm}) \} \exp(i\mathbf{k}.\mathbf{r}) d\theta d\phi \end{aligned} \quad (4-28)$$

ou encore, à l'aide d'un développement des poids des harmoniques sphériques vectoriels $e_{mn}^{(p)}$, $e_{mn}^{(s)}$, $u_{mn}^{(p)}$ et $u_{mn}^{(s)}$:

$$\mathbf{E}_{ref}(\mathbf{r}) = \sum_m \sum_n (p_{nm} \mathbf{M}_{nm} + q_{nm} \mathbf{N}_{nm}) \quad (4-29)$$

avec :

$$p_{nm} = i^{n-1} \frac{K}{\pi} \iint \sin(\theta) \sqrt{\cos(\theta)} \exp(-im\phi) \left\{ \cos(\phi) R_{sub}^\theta(\theta) \pi_{nm}(\theta) + i \sin(\phi) R_{sub}^\phi(\theta) \tau_{nm} \right\} d\theta d\phi \quad (4-30)$$

$$q_{nm} = perm\{\pi_{nm}, \tau_{nm}\} p_{nm} \quad (4-31)$$

Ce calcul constitue la première étape du développement. Il est maintenant possible de regarder l'expression du champ diffusé. Le résultat (4.29) est un résultat très général de la théorie de Mie. Les champs vectoriels \mathbf{M}_{nm} et \mathbf{N}_{nm} sont les vecteurs unitaires des harmoniques sphériques et les fonctionnelles p_{nm} et q_{nm} contiennent la physique du système que l'on étudie. Ils représentent de ce point vu les poids des vecteurs unitaires.

b. Calcul du champ diffusé $E_s(\mathbf{r})$

A ce stade, les coefficients p_{nm} et q_{nm} ont été déterminés pour un faisceau focalisé à l'origine du repère. Cependant, lors de nos expériences, la particule est déplacée sous le faisceau incident. On définit donc \mathbf{r}_p le vecteur de translation entre l'origine du repère centrée sur le faisceau incident et située dans le plan focal et le centre de la nanoparticule. L'expression du champ $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ devient :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{K}{\pi} \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} \int_0^{2\pi} d\phi d\theta \sin(\theta) \sqrt{\cos(\theta)} [\cos(\phi) \mathbf{e}_\theta - \sin(\phi) \mathbf{e}_\phi] \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}(\theta, \phi)\mathbf{r}_p) \quad (4-32)$$

On suppose maintenant la nanoparticule mobile dans le plan (X, Y), perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau incident. Le développement

réalisé utilise la même procédure que précédemment. Cependant, afin de prendre en compte le déplacement de la nanoparticule, il convient de définir un nouveau repère. Ainsi, les coordonnées r_p, θ_p et ϕ_p correspondent au centre de la nanoparticule dans le repère initial. L'amplitude du champ diffusé est alors :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}) = \frac{K}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} \sin(\theta) \sqrt{\cos(\theta)} \{ & \cos(\phi) (1 - R_{sub}^\theta(\theta)) (e_{mn}^{(p)} \mathbf{M}_{nm} + u_{mn}^{(p)} \mathbf{N}_{nm}) \\ & - \sin(\phi) (1 - R_{sub}^\phi(\theta)) (e_{mn}^{(s)} \mathbf{M}_{nm} \\ & + u_{mn}^{(s)} \mathbf{N}_{nm}) \} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}(\theta, \phi) \cdot \mathbf{r}_p) d\theta d\phi \end{aligned} \quad (4-33)$$

Le terme exponentiel supplémentaire contient la phase à rajouter aux différents faisceaux pour traduire la translation au centre de la particule depuis le centre du repère initial. L'expression de $k(\theta, \phi)$ est :

$$\mathbf{k}(\theta, \phi) \cdot \mathbf{r}_p = k\rho_p \sin(\theta) \cos(\phi - \phi_p) + kz_p \cos(\theta) \quad (4-34)$$

En utilisant la même procédure d'intégration [50], l'expression des poids est obtenue :

$$\begin{aligned} p_{nm} = K i^{n-m} \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} d\theta \sin(\theta) \sqrt{\cos(\theta)} \exp(ikz_p \cos(\theta)) \{ & C_m(\mathbf{r}_p, \theta) (1 \\ & - R_{sub}^\theta(\theta)) \pi_{nm}(\theta) + D_m(\mathbf{r}_p, \theta) (1 - R_{sub}^\phi(\theta)) \tau_{nm}(\theta) \} \end{aligned} \quad (4-35)$$

$$\begin{aligned} q_{nm} = K i^{n-m} \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} d\theta \sin(\theta) \sqrt{\cos(\theta)} \exp(ikz_p \cos(\theta)) \{ & C_m(\mathbf{r}_p, \theta) (1 \\ & - R_{sub}^\theta(\theta)) \tau_{nm}(\theta) + D_m(\mathbf{r}_p, \theta) (1 - R_{sub}^\phi(\theta)) \pi_{nm}(\theta) \} \end{aligned} \quad (4-36)$$

avec les coefficients $C_m(\mathbf{r}_p, \theta)$ et $D_m(\mathbf{r}_p, \theta)$ s'exprimant comme :

$$C_m(\mathbf{r}_p, \theta) = \exp(i(1-m)\phi_p) J_{1-m}(k\rho_p \sin(\theta_p)) - \exp(-i(1+m)\phi_p) J_{-1-m}(k\rho_p \sin(\theta_p)) \quad (4-37)$$

et

$$D_m(\mathbf{r}_p, \theta) = \exp(i(1-m)\phi_p) J_{1-m}(k\rho_p \sin(\theta_p)) + \exp(-i(1+m)\phi_p) J_{-1-m}(k\rho_p \sin(\theta_p)) \quad (4-38)$$

Ces expressions définissent complètement les fonctionnelles p_{nm} et q_{nm} . Elles constituent le point de départ de notre développement puisque ce sont ces termes qui seront utilisés pour le calcul des champs diffusés.

À ce stade le champ électrique incident est donc défini. En utilisant les relations de la théorie de Mie généralisée, on obtient pour le champ diffusé :

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}) = \sum_m \sum_n (e_{nm} \mathbf{M}_{nm} + f_{nm} \mathbf{N}_{nm}) \quad (4-39)$$

Les poids des composantes e_{nm} et f_{nm} sont liés au champ incident. En effet, ces coefficients s'écrivent :

$$e_{nm} = \alpha_{nm} p_{nm} \quad (4-40)$$

$$f_{nm} = \beta_{nm} q_{nm} \quad (4-41)$$

Les coefficients α_{nm} et β_{nm} sont les coefficients obtenus dans la théorie de Mie simple dont l'expression est obtenue par les conditions de passage. Ces coefficients sont définis par l'indice optique du milieu extérieur et l'indice du matériau. Nous avons donc clairement défini pour le champ total une décomposition multipolaire. La puissance du développement ainsi dérivée permet de relier les champs diffusé et réfléchi dans le régime des faisceaux très focalisés par une seule intégrale permettant d'optimiser au maximum les temps de calcul dans les simulations numériques.

Le champ total est défini par l'intégrale du champ diffusé et du champ réfléchi par le substrat sur l'angle solide de collection, a priori identique à celui de focalisation dans notre étude. Ainsi, nous écrivons :

$$\mathbf{E}_{tot}(\mathbf{r}) = \iint \mathbf{E}_s(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{det}(\mathbf{r}) \, d\Omega \quad (4-42)$$

Nous rappelons enfin que l'intensité correspond à une moyenne temporelle du champ électrique sur une période de sorte que :

$$I_{det}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \langle \mathbf{E}_{tot}(\mathbf{r}) \mathbf{E}_{tot}^*(\mathbf{r}) \rangle_T = \frac{1}{2} \left| \iint \mathbf{E}_s(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{det}(\mathbf{r}) \, d\Omega \right|^2 \quad (4-43)$$

Le champ total correspond à l'intégrale de chacun des champs pris séparément grâce au principe de superposition.

c. Théorie de Mie Généralisée : Calcul des champs diffusés.

La théorie de Mie généralisée donne accès au champ diffusé grâce à l'expression :

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}) = \sum_n \sum_m [e_{nm} \mathbf{M}_{nm}^+(\mathbf{r}, k) + f_{nm} \mathbf{N}_{nm}^+(\mathbf{r}, k)] \quad (4-44)$$

avec $e_{nm} = \alpha_n p_{nm}$ et $f_{nm} = \beta_n q_{nm}$. Les coefficients p_{nm} et q_{nm} sont ici les mêmes coefficients que ceux calculés pour l'expression du champ très focalisé tandis que les coefficients α_n et β_n correspondent respectivement, à un signe près, aux coefficients b_n et a_n de la théorie de Mie simple [50]. Les vecteurs $\mathbf{M}_{nm}^+(\mathbf{r}, k)$ et $\mathbf{N}_{nm}^+(\mathbf{r}, k)$ sont donnés en annexe par simplicité. Le terme « + » signifie que l'on utilise ici les fonctions de Hankel $h_n(kr)$ pour générer le champ diffusé comme il est fait usuellement dans la théorie de Mie simple. Nous pouvons réécrire le champ total comme la somme des deux champs précédents en fonction des composantes e_r , e_θ et e_ϕ :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{sca}(\mathbf{r}, \theta, \phi) = & \left\{ i\alpha_n h_n(r) p_{nm} \pi_{nm}(\theta) \exp(im\phi) \right. \\ & + \frac{1}{kr} [r h_n(kr)]' \beta_n q_{nm} \tau_{nm}(\theta) \exp(im\phi) \left. \right\} \mathbf{e}_\theta \\ & + \left\{ i \frac{1}{kr} [r h_n(kr)]' \alpha_n p_{nm} \pi_{nm}(\theta) \exp(im\phi) \right. \\ & - h_n(kr) \beta_n q_{nm} \tau_{nm}(\theta) \exp(im\phi) \left. \right\} \mathbf{e}_\phi \\ & + \left\{ n(n+1) \frac{h_n(kr)}{kr} \beta_n q_{nm} K_{nm} p_n^m(\cos(\theta)) \exp(im\phi) \right\} \mathbf{e}_r \end{aligned} \quad (4-45)$$

$$\mathbf{E}_{tot}(\mathbf{r}, \theta, \phi) = Y(\mathbf{r}, \theta, \phi) \mathbf{e}_\theta + \Gamma(\mathbf{r}, \theta, \phi) \mathbf{e}_\phi + \zeta(\mathbf{r}, \theta, \phi) \mathbf{e}_r \quad (4-46)$$

Nous rappelons que la condition autorisant le traitement asymptotique de la théorie de Mie [50] est la suivante :

$$kr \gg n^2$$

Dans les conditions expérimentales utilisées, $k = 2\pi/840 \text{ nm}^{-1}$ et $r \sim 1 \text{ m}$ d'où $kr \gg n^2$. Il est donc possible dans ce cas de remplacer les fonctions de Hankel par leurs traitements asymptotiques. On obtient alors :

$$h_n^{(1)}(kr) \sim \frac{(-i)^n \exp(ikr)}{ikr} \quad (4-47)$$

et

$$\frac{dh_n^{(1)}}{d\rho} \sim \frac{(-i)^n \exp(i\rho)}{\rho} \quad (4-48)$$

3. Théorie de Mie étendue aux effets Kerr

Nous avons maintenant établi l'expression analytique du champ diffusé en régime des faisceaux focalisés. L'intensité diffusée par une nanoparticule unique est donc clairement définie et il convient de discuter de l'introduction des effets non linéaires. L'indice optique total est composé de deux parties, réelle et imaginaire :

$$\tilde{n}(\omega) = n'(\omega) + in''(\omega) \quad (4-49)$$

Les indices n' et n'' représente respectivement la réfraction et l'absorption du milieu matériel qu'ils décrivent. Cependant, lorsque le faisceau incident est intense, ces indices sont modifiés à travers une dépendance avec l'intensité de l'onde incidente. On écrit donc :

$$\tilde{n}(\omega, I) = n'(\omega, I) + in''(\omega, I) \quad (4-50)$$

ou les indices $n'(\omega, I)$ et $n''(\omega, I)$ décrivent maintenant la réfraction linéaire et non linéaire et l'absorption linéaire et non linéaire. Cet indice optique est donc simplement substitué à l'indice optique linéaire indépendant de l'intensité incidente dans les calculs. Cette substitution ne modifie pas le poids du champ électrique incident, seulement les poids obtenus par de la théorie de Mie simple α_n et β_n . De là, les coefficients de pondération α_n and β_n sont substitués par de nouveaux poids que nous pouvons noter $\alpha_n^{nl}(I)$ et $\beta_n^{nl}(I)$:

$$\alpha_n^{nl}(I) = \frac{j_n(\rho_1(I))[\rho j_n(\rho)]' - j_n(\rho)[\rho_1(I)j_n(\rho_1(I))]' }{h_n(\rho)[\rho_1(I)j_n(\rho_1(I))]' - j_n(\rho_1(I))[\rho h_n(\rho)]'} \quad (4-51)$$

$$\beta_n^{nl}(I) = \frac{j_n(\rho_1(I))[\rho j_n(\rho)]' - m_1^2(I)j_n(\rho)[\rho_1(I)j_n(\rho_1(I))]' }{m_1^2(I)h_n(\rho)[\rho_1(I)j_n(\rho_1(I))]' - j_n(\rho_1(I))[\rho h_n(\rho)]'} \quad (4-52)$$

avec $m_1(I) = k_1(I)/k = n(I)/n$ où k_1 représente le vecteur d'onde du matériau étudié et dépend de l'intensité du champ incident. k est le vecteur d'onde du milieu environnant. Par extension $n(I)$ et n sont respectivement l'indice de réfraction non linéaire du matériau et l'indice du milieu environnant autour du matériau. $x = kr = ka = 2\pi na/\lambda$ est le paramètre de diffusion similaire à celui présenté dans le chapitre 3. Il dépend à la fois du vecteur d'onde du champ incident et du rayon de la nanoparticule. Enfin, λ est la longueur d'onde de pompe du milieu environnant. Aussi $\rho = kr$ et $\rho_1(I) = m_1(I)\rho$.

V -Vers l'étude de l'influence de la forme sur les effets non linéaires Kerr optique : le cas du cube

Dans les sections précédentes, nous avons présenté les effets non linéaires d'ordre trois pour des nanoparticules sphériques. Nous avons observé une absorption non linéaire positive et observé l'apparition d'un halo dû à la présence de réfraction non linéaire. Sur ces nanoparticules sphériques, les effets de polarisation de l'onde incidente non pas été clairement mis en évidence expérimentalement. Ces effets devraient être prononcés pour des nanoparticules de forme non symétrique comme des nanocubes ou des nanobâtonnets. Dans cette idée, nous avons réalisé une première campagne d'expériences préliminaires sur des nanoparticules cubiques d'argent. La réponse globale est présentée sur la Figure 4.18. Les nanocubes possèdent une arête 60 nm de longueur. La réponse linéaire globale montre trois zones. La première est une zone sombre située sur le pourtour de la zone intense associée au nanocube. La seconde est un halo de forte intensité. Enfin, la dernière zone est sombre et apparait au centre de la réponse associée au nanocube.

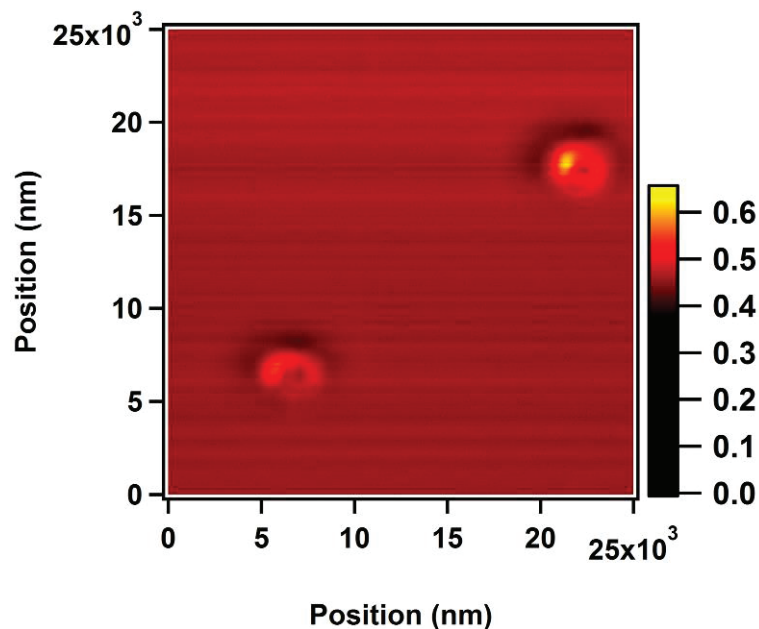


Figure 4.18 : Image de la réponse linéaire de nanocubes d'argent déposés sur un substrat de silice fondue. La puissance incidente est de 1 mW.

L'analyse précédente a été poursuivie ici et la cartographie du coefficient $b_{eff}(x, y)$ est présentée sur la Figure 4.19. Cette image montre des effets surprenants qui semblent à l'opposé de ceux observés sur des nanosphères. En effet, la zone centrale est ici sombre alors que pour les nanosphères cette zone était brillante. Cette zone sombre au centre est entourée d'une zone circulaire brillante. L'intensité sur le pourtour de cette zone brillante n'est pas régulière. Elle est plus intense en un point, notamment pour la particule en haut à droite sur la Figure 4.19.

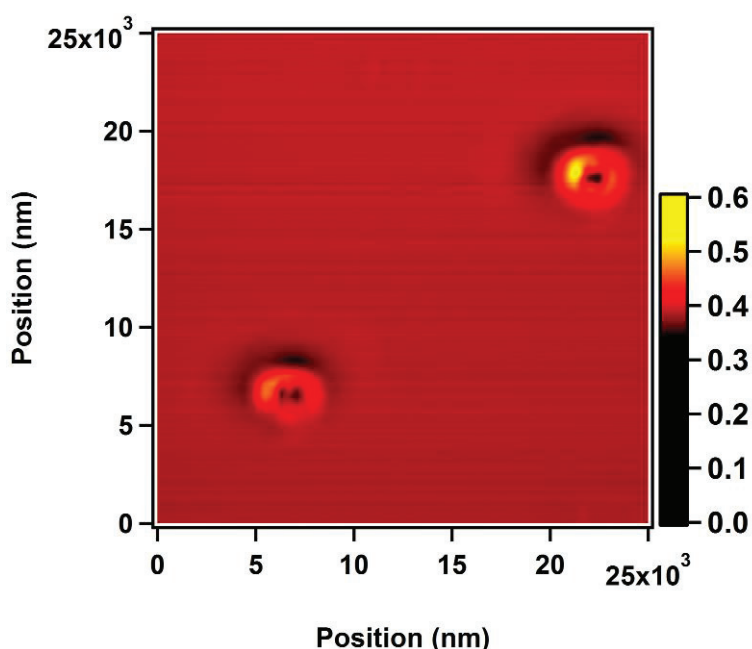


Figure 4.19 : Cartographie du coefficient linéaire $b_{eff}(x, y)$ pour des nanocubes d'argent déposés sur un substrat de silice fondue.

Les profils pour le coefficient $b_{eff}(x, y)$ sont tracés en Figure 4.20 suivant les deux axes vertical et horizontal. La zone centrale d'intensité plus faible est clairement mise en évidence tout comme la couronne de plus forte intensité. La dissymétrie de cette couronne apparaît clairement à travers les intensités maximales différentes sur les deux coupes. Cette dissymétrie pourrait être due à un léger désalignement du substrat par rapport à la direction perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau incident. Cette image montre une absorption linéaire forte des nanocubes, bien mise en évidence lorsque le nanocube est centré sur le faisceau, avec une réflectance plus forte lorsque le faisceau est légèrement désaligné par rapport au centre.

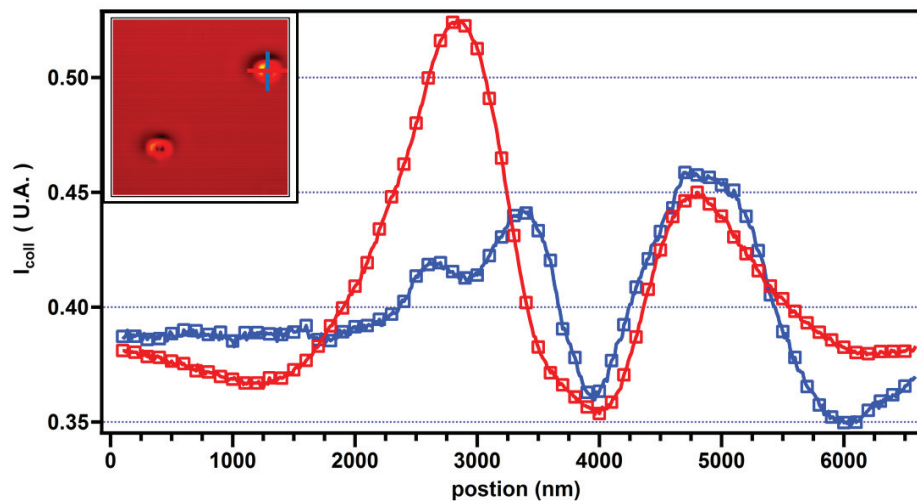


Figure 4.20 : Profils du coefficient linéaire $b_{eff}(x, y)$ pour un nanocube unique déposé sur un substrat de silice fondue. L'encart donne le détail des coupes horizontale et verticale.

De manière similaire, la cartographie du coefficient $c(x, y)$ est présentée sur la Figure 4.21 et présente une réponse inverse de celle observée pour les nanosphères.

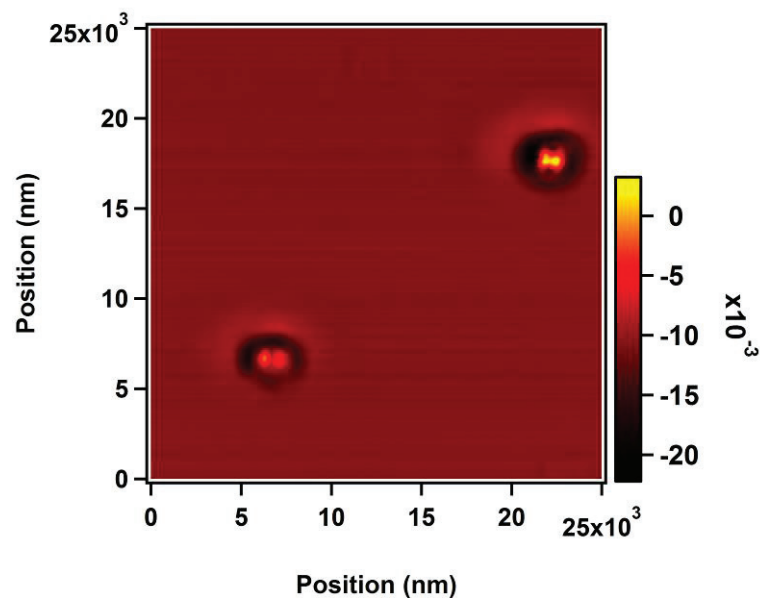


Figure 4.21 : Cartographie du coefficient non linéaire $c(x, y)$ pour des nanocubes d'argent déposés sur un substrat de silice fondue.

La zone centrale sombre en régime linéaire est ici présente avec un pic d'intensité traduisant une absorption non linéaire saturée : l'absorption non linéaire est négative,

conduisant à l'augmentation de l'intensité réfléchie. A contrario, le pourtour de cette zone centrale intense est constitué par une zone sombre. Les profils horizontaux et verticaux, voir Figure 4.22, ne donnent guère d'information supplémentaire. La zone centrale est bien intense, mais le coefficient n'est que très légèrement positif, alors que la zone périphérique est faible en intensité. Le coefficient non linéaire est négatif dans cette zone indiquant que l'absorption totale diminue.

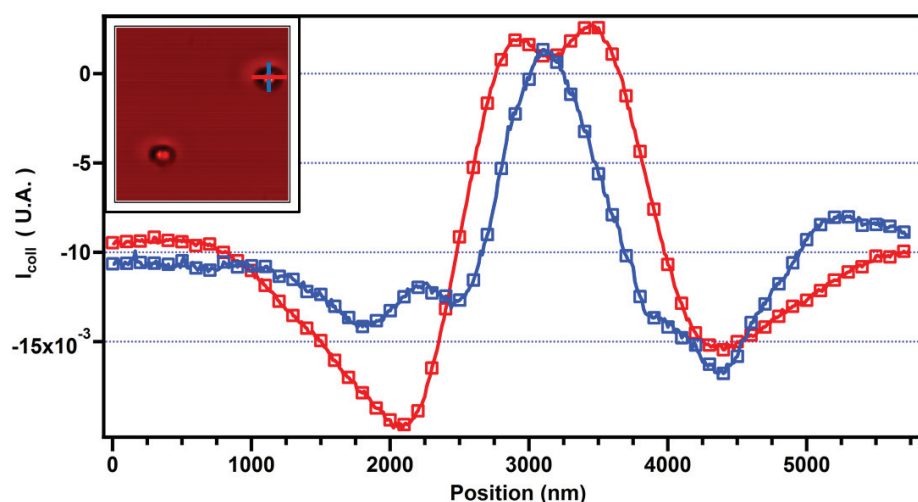


Figure 4.22 Profils du coefficient linéaire $c(x, y)$ pour un nanocube unique déposé sur un substrat de silice fondue. L'encart donne une information sur l'orientation des profils des coupes

Une analyse fine de ces résultats est nécessaire pour bien comprendre leur origine [52]. En particulier, la détermination de la position des résonances de plasmon reste importante, car les effets non linéaires sont alors exaltés. Toutefois, nous observons qu'à longueur d'onde fixe, ici 840 nm, les effets non linéaires peuvent être inversés par un choix adapté de la forme et le matériau constituant les nanoparticules. Ces résultats s'inscrivent néanmoins dans l'axe développé qui vise à établir le potentiel de ces nanoparticules, de taille, forme et matériau différents, pour des applications en photonique [56] et plus particulièrement sur de la bistabilité optique.

VI - Application de l'effet Kerr de nanoparticules uniques à la bistabilité optique

Dans la section précédente, nous avons étudié les effets non linéaires cubiques pour une nanoparticule unique d'or déposée sur un substrat de silice fondue. Nous avons développé le cadre général ayant mené à la détermination de la réfraction et de l'absorption non linéaire pour cette particule. L'objectif de cette mesure s'inscrit dans un cadre plus général visant à introduire ces nanoparticules dans une cavité pour en étudier la stabilité optique [51]. Cette bistabilité optique présente un intérêt de premier plan dans le domaine de l'électro-optique et la photonique pour développer des nanosystèmes tout optiques comme des mémoires optiques ou de systèmes d'encodage optique ultra rapide. Des expériences et des études théoriques très récentes ont été menées dans le domaine en utilisant des nanoparticules métalliques homogènes [55], des nanoparticules composites de type cœur-coquille [53] ou encore l'utilisation de puits quantiques [54]. De même, la forme des nanoparticules métalliques a fait l'objet de nombreuses études en particulier pour les nanobâtonnets [56] ou les nanocubes [57]. Très récemment, les propriétés d'un feuillet de graphène unique ont été étudiées [58] présentant des aptitudes particulièrement intéressantes pour générer de la bistabilité

Les nanoparticules d'or présentant une forte absorption non linéaire, il est intéressant d'observer l'amplitude de la bistabilité pour ces systèmes. Cette section est une ouverture sur l'une des applications rendues possibles par la mise en évidence des effets Kerr optiques à l'échelle de la nanoparticule unique.

Il est possible de produire une bistabilité optique de deux façons [3, 51, 56, 57, 58]. La première est obtenue en jouant sur la phase du faisceau laser incident. C'est ce que l'on appelle usuellement la bistabilité de dispersion. Le milieu non linéaire est placé dans une cavité de type Fabry-Pérot et le déphasage non linéaire introduit est à l'origine d'une bistabilité. La seconde manière est une bistabilité dite d'absorption. Cette fois le milieu non linéaire est placé dans une cavité et c'est l'effet non linéaire qui modifie l'amplitude du faisceau en fonction de son intensité induisant ainsi la bistabilité optique.

Nos études ont porté sur des nanoparticules d'or déposées sur un substrat de silice fondue. Ces derniers présentent un indice optique non linéaire très faible. Notre stratégie repose donc sur la capacité d'une nanoparticule d'or à automoduler l'indice optique pour produire une bistabilité. La cavité optique est une cavité plan-plan constituée par le substrat de silice et un film d'or évaporé sur un autre substrat. Différentes épaisseurs de films peuvent être évaporées : 10, 15, 20 et 40 nm. Pour une épaisseur plus grande, le coefficient de réflexion du miroir augmente et favorise ainsi l'apparition de la bistabilité optique. Le milieu non linéaire est constitué par une nanoparticule d'or plongée dans un milieu environnant linéaire, par exemple une matrice gélifiée.

Dans une telle cavité, nous avons :

$$R = |\rho|^2 \text{ et } T = |\tau|^2 \quad (4-53)$$

avec la relation complémentaire $R + T = 1$. Nous trouvons la relation suivante pour les deux amplitudes des champs de la cavité se propageant dans les deux directions :

$$A_2 = \tau A_1 + \rho A_2' \quad (4-54)$$

$$A'_2 = \rho A_2 \exp(2ik(I)l - \alpha(I)l) \quad (4-55)$$

Les facteurs $k(I)$ et $\alpha(I)$ correspondent respectivement à la réfraction et l'absorption totale, c'est-à-dire que :

$$k(I) = \frac{\omega}{c} (n_0 + n_2 I) \quad (4-56)$$

et

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_2 I \quad (4-57)$$

En recombinaut ces différentes relations, nous trouvons l'amplitude du champ dans la cavité :

$$A_2 = \frac{\tau A_1}{1 + \rho^2 \exp(2ikl - \alpha_t l)} \quad (4-58)$$

L'équation (4-58) est un modèle de champ moyen, car les indices optiques sont spatialement invariants. Les coefficients $k(I)$ et $\alpha(I)$ sont importants car ce sont eux qui définissent les deux types de bistabilité. Dans le cas où $k(I)$ est prédominant, nous observerons une bistabilité dispersive. À l'inverse, quand le terme $\alpha(I)$ prédomine, nous observerons une bistabilité d'absorption. Enfin, le lien entre l'amplitude et l'intensité est :

$$I_i = \frac{n_0 c \epsilon_0}{2} |A_i|^2 \quad (4-59)$$

Ces deux dernières expressions permettent de créer de la bistabilité optique comme le montre la Figure 4.23. En augmentant la puissance de pompe, il est possible d'atteindre un point A de l'émission émise par le système. Si l'intensité continue d'augmenter, un saut en transmission d'intensité est alors réalisé et l'on se retrouve au point B. En redescendant alors la puissance de pompe jusqu'au point C, l'intensité transmise diminue un peu puis au-delà elle retombe à la valeur de départ.

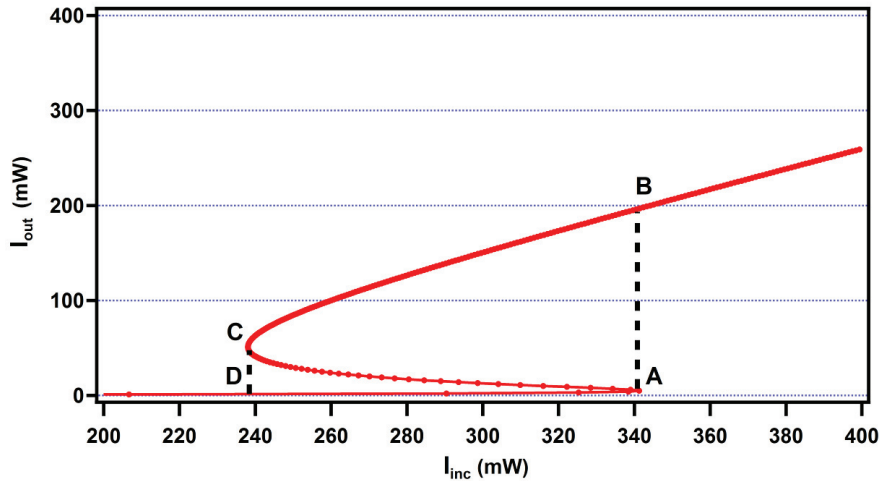


Figure 4.23 Graphique théorique de la bistabilité appliquée à de l'or. Les lettres ABCD représente le chemin réalisée par l'intensité en sortie pour une intensité de pompe augmentant sa puissance puis la diminuant.

Ces techniques très prometteuses permettent ainsi de moduler l'intensité en sortie uniquement en modifiant la puissance de pompe. Un contrôle très fin de l'émission est alors possible permettant de passer d'un état A à un état B dans des intervalles de temps de l'ordre de l'ordre des transitions électroniques, c'est-à-dire femtoseconde. Dans ce chapitre la mise en évidence des effets Kerr microscopique montre qu'il est possible de réaliser un tel système à l'aide d'une nanoparticule unique.

VII - Conclusions

Ce chapitre, dans une large partie très exploratoire, pose les bases de l'étude de la réponse non linéaire cubique de nanoparticules uniques déposées sur substrat de silice. La mise en évidence des effets Kerr optiques à cette échelle montrent que les effets d'absorption et de réfraction non linéaire ne puisent pas leurs origines uniquement dans des effets collectifs ou propagatifs de l'onde dans un matériau non linéaire. Cette étude montre par ailleurs qu'il est possible de définir une hyperpolarisabilité à l'échelle nanoscopique. Une étude de la réponse en fonction de la taille des nanoparticules à pu être réalisée, un phénomène d'absorption et de réfraction non linéaire a été observé pour chacune d'elles.

Ces observations on permit de définir un premier modèle assez simple basé sur l'absorption non linéaire de la particule. Cependant, la finesse des effets nécessite un modèle plus complet. Un modèle analytique basé sur les développements multipolaires de la théorie de Mie à été développé en guise de supports aux expériences, en supposant qu'il n'y avait pas d'interaction entre le substrat et la particule, que ce dernier n'avait pas de réponse non linéaire et que sa réponse linéaire était invariante par translation. De plus, la collection du champ non linéaire se faisant à des distances lointaines du système, les développements asymptotiques des fonctions spéciales ont été utilisés. Une fois ce développement terminé, un degré de liberté a été ajouté aux indices d'absorption et de réfraction afin de pouvoir les rendre dépendants de la puissance d'entrée et par conséquent simuler une réponse non linéaire de notre système.

Enfin, deux ouvertures ont été présentées, la première concerne les effets quadratiques sur des particules cubiques d'argent fortement dépendantes de la polarisation incidente. Cette étude préliminaire montre que les signes de l'absorption et de la réfraction sont inversés. La seconde est une ouverture sur la bistabilité de nanoparticules uniques permettant de changer d'état très rapidement en contrôlant la puissance incidente.

Bibliographie

- [1] A. Picozzi, G. Millot et S. Wabnitz, "Nonlinear virtues of multimode fiber" *Nature Photonics* 9, 289-291 (2015)
- [2] C. G. Durfee, T. Storz, J. Garlick, S. Hill, J.A. Squier, M. Kirchner, G. Taft, K. Shea, H. Kapteyn, M. Murnane, and S. Backus, "Direct diode-pumped Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire laser" *Opt. Exp.* 20, 13, 13677–13683 (2012)
- [3] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3rd edition, Academic Press, Amsterdam, 2008
- [4] M.J. Weber, D.Milam et W. L. Smith, "Direct measurement of the nonlinear refractive-index coefficient γ at 355nm in fused silica and in BK-10 glass" *Opt. Eng.* 17, 463 (1978)
- [5] M. J. Moran, C. Y. She, et R. L. Carman, "Interferometric measurements of the nonlinear refractive-index coefficient relative to CS₂ in laser system-related materials" *IEEE J.Quantum Electron.* 11, 259-263 (1975)
- [6] S. R. Friberg et P. W. Smith, "Nonlinear optical glasses for ultrafast optical switches" *IEEE J. Quantum Electron.* 23, 2089-2094 (1987)
- [7] R. Adair, L. L. Chase, et S. A. Payne, "Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing " *J. Opt. Soc. Am. B* 4, 6, 875-881 (1987)
- [8] A. Owyong, "Ellipse rotation studies in laser host materials" *IEEE J. Quantum Electron.* 9, 11, 1064-1069 (1973)
- [9] W.E. Williams, M.J. Soileau et E.W. Van Stryland, "Optical switching and n_2 measurements in CS₂" *Opt. Commun.* 50, 4, 256-260 (1984)

- [10] M. J. Soileau, W.E. Williams et E.W. Van Stryland, "Optical power limiter with picosecond response time" IEEE J. Quantum Electron. 19, 4, 731-735 (1983)
- [11] J. E. Bjorkholm, P. W. Smith et W. J. Tomlinson, "Optical Bistability based on self focusing" Opt. Lett. 6 , 7, 345-347 (1981)
- [12] M. Sheik-Bahae, A. A. Said et E. W. Van Stryland, "High sensitivity, single-beam n_2 measurements" Opt. Lett. 14, 17, 955-957 (1989)
- [13] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan et E. W. Van Stryland, "Sensitive measurement of optical nonlinearities using single beam" IEEE J. Quantum Electron. 26, 4, 760-769 (1990)
- [14] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, D. J. Hagan, M. J. Soileau et E. W. Van Stryland, "Nonlinear refraction and optical limiting in thick media" Optical. Engineering 30, 8, 1228-1235 (1991)
- [15] B. Taheri, H. Liu, B. Jassemnejad, D. Appling, R. C. Powell et J. J. Song, "Intensity scan and two photon absorption and nonlinear refraction of C60 in toluene" Appl. Phys. Lett. 68, 1317 (1996)
- [16] I. Dancus, V.L. Vlad, A. Petris, T. Bazaru Rujoiu, I. Rau, F. Kajzar, A. Meghea et A. Tane "Z-scan and I-scan methods for characterization of DNA optical nonlinearities" Romanian Reports in Physics 65, 3, 966-978 (2013)
- [17] I. Dancus, V.I. Vlad, A. Petris, V. Lesnyak, N. Gaponik et A. Eychmüller "Optical limiting in CdTe nanocrystals embedded in polystyrene" Proc. SPIE, 7469, 74690A (2013)
- [18] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan et E. W. Van Stryland, "Sensitive measurement of optical nonlinearities using single beam" IEEE Leos Newsletter, 17-26 (2007)

- [19] W. Wei-Tian, Y. Guang, C. Zheng-Hao, Z. Yue-Liang, L. Hui-Bin et Y. Guo-Zhen, "Large Third-order optical nonlinearity in Au nanometer particle doped BatiO3 composite films near the resonant frequency" *Chin. Phys.* 11, 12, 1324-1327 (2002)
- [20] R. Polloni, B.F. Scremin, P. Calvelli, E. Cattaruzza, G. Battaglin et G. Mattei "Metal nanoparticles-silica composites: Z-scan determination of non-linear refractive index" *Journal of non-crystalline solids* 322, 300-305 (2003)
- [21] J. Pérez, R. Gutiérrez-Fuentes, J. F. S. Ramirez et coll, "Nonlinear coefficient Determination of Au/Pd Bimetallic Nanoparticles using Z-scan" *Advances in Nanoparticles* 2, 223-228 (2013)
- [22] T. Okamoto, H. Koizumi, M. Haraguchi, M. Fukui et A. Otomo "Complex third-order nonlinear optical susceptibility spectrum of a CdS film coat on a silver nanoparticle" *Opt. Mater. Express* 3, 9, 1504-1515 (2013)
- [23] E. W. Van Stryland, H. Vanherzeele, M. A. Woodall, M.J. Soileau, A. L. Smirl, S. Cuba, et T. G. Boggess, "Two-photon absorption, nonlinear refraction, and optical limiting in semiconductors" *Opt. Eng.* 25, 613-623 (1985).
- [24] Q. Yang, J. Seo, S. Creekmore, D. Temple, A. Mott, N. Min, K. Yoo, S. Kim et S. Jung "Distortions in Z-scan spectroscopy" *Appl. Phys. Lett.* 82, 1, 19-21 (2003)
- [25] F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis et U. Kreibig, "The Optical Kerr Effect in Small Metal Particles and Metal Colloids: The case of Gold" *Appl. Phys. A* 47, 347-357 (1988)
- [26] R. W. Boyd, Z. Shi et I. De Leon, "The third order nonlinear optical susceptibility of gold" *Opt. Comm.* 326, 74-79 (2014)
- [27] N. Bloembergen, W.K. Burns et M. Matsuoka, "Reflected Third Harmonic Generated by Picosecond Laser Pulses" *Opt. Comm.* 1, 4, 195-198 (1969)

- [28] W. K. Burns, N. Bloembergen, "Third Harmonic Generation in Absorbing Media of Cubic or Isotropic Symmetry" *Phys. Rev. B* 4, 10, 3437-3450 (1971)
- [29] D. D. Smith, G. Fisher, R. W. Boyd et D. A. Gregory, "Cancellation of photoinduced absorption in metal nanoparticle composites through a countertuitive consequence of local field effects" *J. Opt. Soc. Am. B* 14, 7, 1625-1631 (1997)
- [30] D. D. Smith, Y. K. Yoon, R. W. Boyd, J. K. Campbell, L. A. Baker, R. M. Crooks et M. George, "Z-scan measurement of the nonlinear absorption of a thin gold film" *J. Appl. Phys.* 86, 6200-6205 (1999)
- [31] P. Wang, Y. Lu, L. Tang, J. Zhang, H. Ming, J. Xie, F. Ho, H. Chang, H. Lin et D. Tsai, "Surface-enhanced optical nonlinearity of a gold film" *Opt. Commun.* 229, 425-429 (2004)
- [32] T. K. Lee, A. D. Bristow, J. Hübner et H. M. van Driel, "Linear and nonlinear optical properties of au-polymer metallodielectric bragg stacks" *J. Opt. Soc. Am. B* 23, 2142-2147 (2006)
- [33] N. Rotenberg, A.D. Bristow, M. Pfeiffer, M. Betz et H.M. van Driel, "Nonlinear absorption in Au films: Role of thermal effects" *Phys. Rev. B* 75, 15 155426 (2007)
- [34] E. Xenogiannopoulou, P. Aloukos, S. Couris, E. Kaminska, A. Piotrowsk et E. Dynowska, "Third order nonlinear optical properties of thin sputtered gold film" *Opt. Commun.* 275, 217-222 (2007)
- [35] J. Renger, R. Quidant, N. van Hulst et L. Novotny, "Surface-enhanced nonlinear four-wave mixing" *Phys. Rev. Lett.* 104 04680 (2010)
- [36] M. Lippitz, M.A. Van Dijk et M. Orrit, "Third-Harmonic Generation from single gold nanoparticles" *Nano. Lett.* 5, 4, 799-802 (2014)

- [37] Y. Li, Y. Song, T. Wei, C. He., X. Zhang, Y. Wang, K. Yang, M. Shen et J. Yang, "Measurements of third-order nonlinearity of inhomogeneous samples using nonlinear-imaging technique with a phase object" *Appl. Phys. B* 91, 119-122 (2008)
- [38] N. Venkatram, D. Narayana Rao et M.A. Akundi, "Nonlinear absorption, scattering and optical limiting studies of CdS nanoparticles" *Opt. Exp.* 13, 3, 867-872 (2005)
- [39] T. Ning, Y. Zhou, H. Shen, H. Lu, Z. Sun, L. Cao, D. Guan, D. Zhang et G. Yang, "Large third-order optical nonlinearity of periodic gold nanoparticle arrays coated with ZnO" *Appl. Phys* 40, 6705-6708 (2007)
- [40] K. Wang, H. Long, M. Fu, G. Yang et P. Lu, "Size-related third-order optical nonlinearities of Au Nanoparticle arrays" *Opt. Exp.* 18, 13, 13874-13879 (2010)
- [41] X. Wang et G. Xiong, "Metal nanoparticle-induced variation of nonlinear optical susceptibility of a CdTe semiconductor quantum dot" *Phys. E* 41, 1258-1262 (2009)
- [42] P. Markowicz, M. Samoc, J. Cerne, P.N. Prasad, A. Pucci et G. Ruggeri, "Modified Z-scan techniques for investigations of nonlinear chiroptical effects" *J. Opt. Soc. Of Am.* 12, 21, 5209-5214 (2004)
- [43] J. Lermé, G. Bachelier, P. Billaud, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, S. Marhaba et M. Pellarin, "Optical response of a single spherical particle in a tightly focused light beam : applicatation to the spatial modulation spectroscopy technique" *J. Opt. Soc. Am. A* 2, 25, 493-514 (2008)
- [44] J. Lermé, G. Bachelier, P. Billaud, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, S. Marhaba et M. Pellarin, "Optical response of metal or dielectric nano-objects in strongly convergent light beams" *Phys. Rev. B.* 77, 245406 (2008)
- [45] B.R. Johnson, "Calculation of light scattering from a spherical particule on a surface by multipôle expansion methods" *J. Opt. Soc. Am. A* 13, 326-337 (1996)

- [46] G. Videen, "Light scattering from a sphere on or near a surface" J. Opt. Soc. Am. A 8, 3, 483-489 (1991)
- [47] G. Videen, "Light scattering from a sphere behind a surface" J. Opt. Soc. Am. A 10, 1, 110-117 (1993)
- [48] P. Li, K. Shi et Z. Liu, "Optical scattering spectroscopy using tightly focused supercontinuum" Opt. Express 13, 22, 9039-9044 (2005)
- [49] L. Novotny, P. D. Grober et K. Karrai, "Reflected image of a strongly focused spot" Opt. Lett. 26, 11, 789-791 (2002)
- [50] C. F. Bohren et D. R. Huffman, Absorption and scattering of light by small particles , 1^{ère} eds Wiley, 1998
- [51] F. Sanchez, *Optique non-linéaire*, 1^{ère} edition, ellipse, 1999
- [52] Y. Lee, Y. Yan, L. Polavarapu and Q. Xu, "Nonlinear optical switching behavior of Au nanocubes et nano-octahedra inverstigated by femtosecond Z-scan measurement" Appl. Phys. Lett. 95, 023105 (2009)
- [53] S.Shewamare et V. N. Mal'nev, "Two optical bistability domains in composites of metal nanoparticles with nonlinear dielectric core" Physica B 407, 4837-4842 (2012)
- [54] S. Asadpour et H. Soleimani, "Switching from optical bistability to multistability via terahertz signal radiation in a InGan/GaN quantum dot nanostructure" Opt. Comm. 321, 104-109 (2014)
- [55] M. H. Ara, E. Koushki et H. Doost, "Optical Bistability in TiO₂ nanoparticles" Opt. Mat. 35, 1431-1435 (2013)

- [56] J. Butet et O. J. F. Martin "Manipulating the optical bistability in a nonlinear plasmonic nanoantenna array with a reflecting surface" *Plasmonics* 10, 1, 203-209 (2014)
- [57] C. Argyropoulos, C. Ciraci et D. R. Smith, "Enhanced optical bistability with film-coupled plasmonic nanocubes" *App. Phys. Lett.* 104, 063108 (2014)
- [58] X. Dai, L. Jiang et Y. Xiang, "Low threshold optical bistability at terahertz frequencies with graphene surface plasmons" *Sci. Rep.* 5, 12271 (2015)
- [59] B. E. A Saleh et M. C. Teich, *Fundamental of photonics*, 2ème édition, John Wiley & sons, New Jersey, 2007
- [60] Anna Lombardi, Réponse linéaire et ultra-rapide de nanoparticules individuelles multi-matériaux, Thèse de Doctorat, Physique, Lyon, 2013

Chapitre 5 : Génération de deuxième harmonique de réseaux : Traitement statistique.

I - Introduction

Comme nous l'avons présenté dans le Chapitre 2 de ce manuscrit, réaliser une étude d'optique non linéaire sur une nanoparticule unique est délicate pour différentes raisons : en particulier la sensibilité, les faibles intensités collectées et la reproductibilité de l'expérience. La première étude SHG sur réseau remonte aux années 1980 par Wokaun et coll. [1] qui présente la réponse linéaire et non linéaire d'îlots d'or et d'argent placés sur un substrat de saphire. Les années suivantes, les premières théories [2] sont développées et de nouvelles expériences sur des réseaux d'argent ont été réalisées [3]. Par la suite, de nombreux travaux se sont attachés aux effets moyennés sur des ensembles de nanoparticules et des effets collectifs [4-6]. Ceux-ci sont plus faciles à observer en raison de la plus forte intensité SHG obtenue à partir d'un large ensemble de sources non linéaires. Ainsi, on trouve dans la littérature des études sur le couplage entre nanoparticules, notamment en champ proche, lorsque les nanoparticules sont proches les unes des autres [7-9], sur le design de structures efficaces pour la conversion SHG notamment avec l'insertion de nanostructures passives dans un réseau de nanostructures actives pour constituer des nanoantennes [10, 11], sur les effets de la chiralité lors de la conversion SHG [12-16] ou des analyses de la réponse SHG en fonction de réseaux aperiodiques [17, 18].

Ces études sur des réseaux nanostructurés présentent de nouvelles opportunités notamment par l'accès à des matériaux d'indices négatifs [19], des effets magnétiques induits par les formes des nanostructures [20] où des réseaux optiques permettant de communiquer de l'information [21]. Cependant, ces études se heurtent néanmoins au problème de l'homogénéité des structures étudiées. En effet, dans une mesure d'ensemble, la taille, la forme ou la morphologie exacte des nanostructures élémentaires peut varier d'un élément à l'autre de l'ensemble et seules des moyennes sont obtenues. Les mesures présentent alors une forte dispersion [22-25] et il est parfois difficile de lier

sans ambiguïté une observation à une caractéristique propre de l'ensemble étudié. Ceci est d'autant plus vrai que la qualité de la réalisation des échantillons joue un rôle important, en particulier lors des études pour le processus SHG très sensible aux effets de symétrie. Les limitations dues à ces problèmes d'écarts entre les géométries théoriques et réelles ont ainsi été abordées notamment par Kauranen et coll. [10]. Ils ont montré comment l'amélioration de la qualité des échantillons permettait de mieux comprendre le rôle de la symétrie dans la réponse SHG. Les premières mesures sur des échantillons de moins bonne qualité présentant de nombreux défauts morphologiques ne pouvaient en effet être décrites selon les règles de symétrie usuelles du processus SHG. Dans ce chapitre, nous avons entrepris une étude sur un réseau de nanoparticules indépendantes qui n'a pas encore été réalisée de manière aussi systématique. Notre étude consiste en effet à utiliser une approche statistique de cette réponse SHG. Une conséquence directe de cette démarche est que la méthode permet une caractérisation fine de la structure elle-même.

Le chapitre présente trois parties. La première porte sur la réponse SHG d'un réseau nanostructuré. Les nanostructures simples, constituées par des plots d'or, sont espacées suffisamment de manière à pouvoir réaliser une étude par plot unique. Une étude statistique rend alors compte de la réponse SHG de chacun des plots individuels. L'étude porte à la fois sur la distribution des intensités SHG enregistrées ainsi que sur les distributions en polarisation de cette réponse. Ces distributions sont ensuite comparées à la réponse moyenne obtenue. Dans une deuxième partie, la même étude statistique de la réponse SHG est faite, mais cette fois sur un réseau de plots dont la distance intercentres est inférieure à la taille du faisceau laser définie au sens du critère de Rayleigh. Enfin, cette étude débouche sur une troisième partie d'ouverture par une approche stochastique des images obtenues.

Ces deux réseaux nanostructurés sont constitués de plots d'or dont le diamètre est de 100 nm et l'épaisseur environne 50 nm. Le premier réseau pour lequel les plots sont espacés d'une distance supérieure à la taille du faisceau incident possède un pas de 2 μ m tandis que le second, pour lequel cette distance entre plots est inférieure, possède un pas de 350 nm. Dans les deux cas, il s'agit d'un réseau carré, les distances étant

valables pour les deux directions croisées du réseau. Une image en microscopie électronique à balayage (SEM) a été réalisée pour les deux réseaux de plots.

II -Réseau de plots d'or espacés

Le réseau de nanoplots circulaires de 100 nm de diamètre et 50 nm d'épaisseur environ a été réalisé par lithographie à l'Université Technologique de Troyes au Laboratoire de Nanotechnologie et Instrumentation Optique (LNIO, Institut Charles Delauney) par Anne-Laure Baudrion et Pierre-Michel Adam. Les nanoplots de 100 nm de diamètre sont espacés de 2 μm centre à centre et peuvent par conséquent être étudiés individuellement, l'un après l'autre. De plus, ils n'interagissent pas entre eux en champ proche. Le substrat est ici composé de silice fondue. Sur l'image en champ sombre présentée en Figure 5.0, le pas régulier de ce réseau est clairement observé.

La taille du réseau est de 20 μm par 20 μm . Notre étude se limitera cependant à une zone de 10 μm par 10 μm . Le nombre de plots est plus réduit, mais l'extension plus courte du réseau limite les problèmes nuisibles d'alignement et de défocalisation sur les bords du réseau. La puissance incidente est environ 8 mW. Les images ont été réalisées sur cet échantillon pour différentes polarisations incidentes. Le pas en angle de polarisation entre deux images successives est fixé à 4°. Nous avons réduit l'intervalle à 0° et 180° pour la polarisation par symétrie.

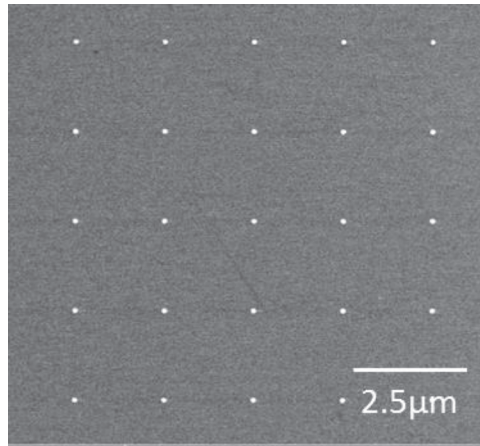


Figure 5.0 : Image du réseau nanostructuré par microscopie électronique à balayage d'un réseau de plots d'or de 100 nm de diamètre et 2 μ m de distance lithographiés sur un substrat de silice fondue.

En utilisant un grossissement plus important, comme le montre la Figure 5.1, l'imagerie permet d'observer des cylindres relativement circulaires malgré quelques bosses.

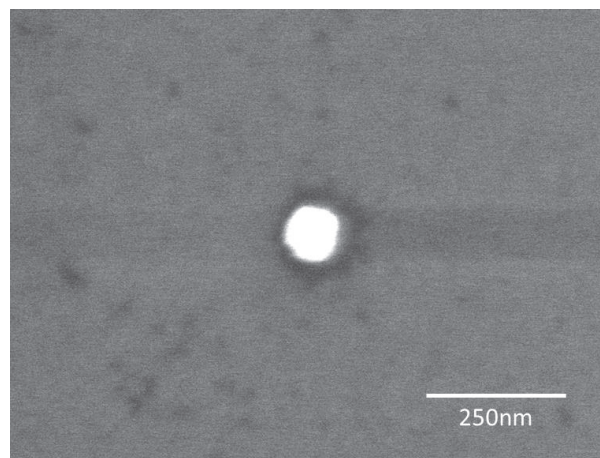


Figure 5.1 Image électronique d'un plot d'or de 100 nm de diamètre, la hauteur est de l'ordre de 50nm, pour un grossissement x100000.

La réponse SHG devrait par conséquent provenir principalement de la structure des particules en elle-même et non pas de défaut qui viendraient brouiller les distributions en fonction de la polarisation. La Figure 5.2 montre une image de la réponse SHG pour une polarisation incidente donnée du champ incident. Le réseau de nanoplots est clairement visible. Chaque plot apparaît sous la forme d'une distribution spatiale d'intensité SHG circulaire. D'après les discussions présentées dans les chapitres

précédents, la réponse est donc a priori d'origine transverse, due aux défauts, et non pas d'origine longitudinale, due à la symétrie et la taille des plots. Les plots sont en effet de hauteur trop faible pour un couplage suffisant dans la direction longitudinale.

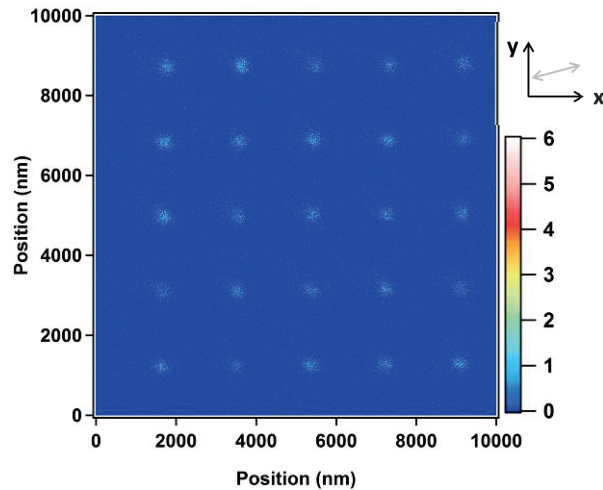


Figure 5.2 : Image de l'intensité SHG d'un réseau de plots d'or de 100 nm de diamètre déposés sur un substrat de silice fondue. La polarisation incidente est définie dans l'encart par la double flèche.

Avant de nous lancer dans l'étude fine du réseau, il convient dans un premier temps d'analyser la réponse totale de l'ensemble des plots. Pour une étude en intensité, sans effet lié à la polarisation incidente, nous avons superposé toutes les images en polarisation. Le recalage des images a été réalisé comme auparavant avant la superposition. Par cette procédure, on obtient l'image résultante de la Figure 5.3. Sans surprise, chaque plot apparaît très nettement en raison de la somme des intensités polarisées effectuées. Au premier abord, les plots présentent des intensités SHG assez similaires, toujours d'une forme de distribution circulaire.

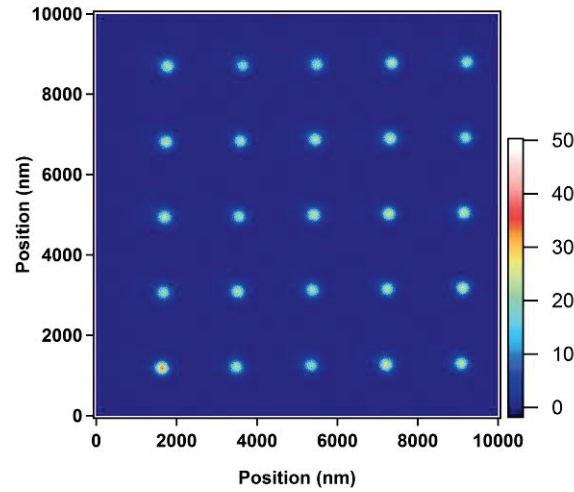


Figure 5.3 : Image de l'intensité SHG totale d'un réseau de plots d'or de 100 nm de diamètre déposés sur un substrat de silice fondue.

Le réseau est ici clairement visible et ne nécessite pas d'analyse plus poussée. Cependant, afin d'introduire les traitements qui seront réalisés plus loin, nous pouvons regarder le résultat d'une autocorrélation spatiale de cette image. Une telle opération est représentée par :

$$R(r) = f(r - r') \otimes f(r) = \int f(r + r')f(r)dr' \quad (5-0)$$

avec $f(r)$ l'intensité SHG en chaque point r de l'image. Enfin, \otimes symbolise le produit de convolution. Cette opération revient à superposer deux images identiques et à faire glisser l'une par rapport à l'autre dans toutes les directions. La fonction d'autocorrélation obtenue est présentée sur la Figure 5.4 et correspond bien au réseau initial.

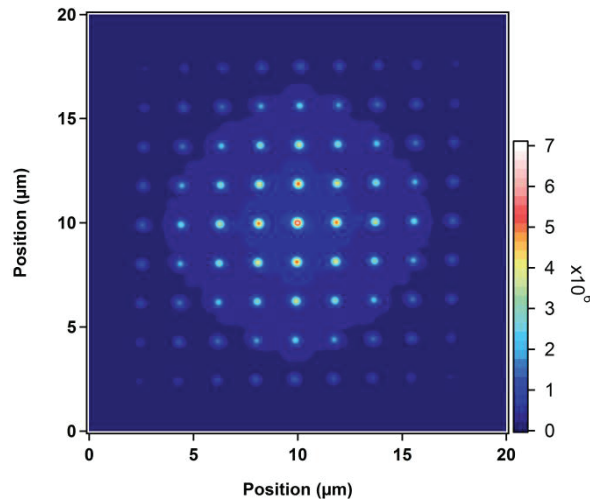


Figure 5.4 : Fonction d'autocorrélation correspondant à l'image de l'intensité SHG obtenue expérimentalement, voir Figure 5.3.

La fonction d'autocorrélation permet de caractériser le réseau. Ainsi, un profil horizontal d'une largeur de 500 nm centré sur le pic central de la Figure 5.4 est présenté en Figure 5.5. La modulation est très nette et l'écart entre deux plots est mesuré et vaut $x_{res} = 1.86 \mu m$. Cette valeur diffère légèrement de la valeur de 2 μm annoncée initialement comme pas du réseau. Enfin, en encart, nous présentons une vue agrandie du pic central du profil de la Figure 5.5. Le point central présente une intensité légèrement plus forte résultant de l'autocorrélation du plot central sur laquelle s'ajoute le bruit. De cette courbe on peut déduire un rapport signal sur bruit de l'ordre de 43, rapport du bruit et du signal mesuré sur ce pic central.

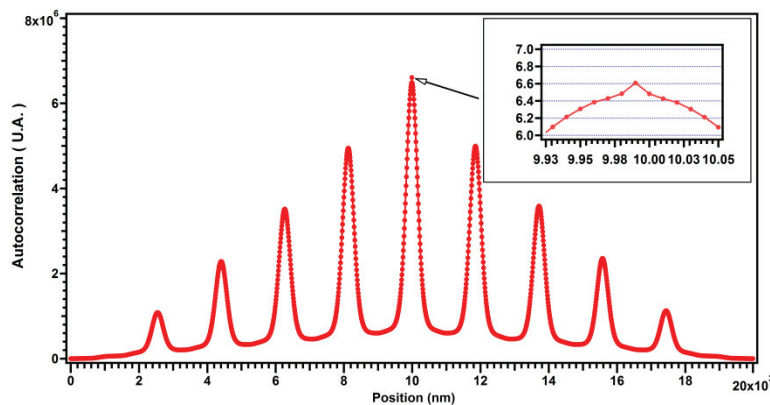


Figure 5.5 : Profil horizontal de la fonction d'autocorrélation centrée en $y=0$. (Insert) zoom sur le pic central.

1. Étude statistique de la réponse d'un réseau espacé

Nous avons tout d'abord effectué une analyse de l'intensité SHG du réseau présenté en Figure 5.3 avant de passer à une étude de la réponse de chacun des plots. Dans tous les cas, cette analyse est réalisée pour l'intensité totale et sa distribution angulaire.

a. Étude des intensités totales des nanostructures

Un algorithme numérique réalisé sous Igor Pro 6 permet de calculer l'intégrale de la réponse SHG du réseau pour une aire définie par l'utilisateur. Nous avons donc centré le réseau puis découpé celui-ci en différentes zones d'aires identiques ne contenant qu'un seul plot. La Figure 5.6 montre ainsi l'intégrale de l'intensité SHG déterminée pour deux aires différentes définies par l'utilisateur. L'image de gauche présente un découpage en 20x20 zones tandis que l'image de droite correspond à un découpage en 5x5 zones. Dans le premier cas, un seul plot est présent dans chacune des zones.

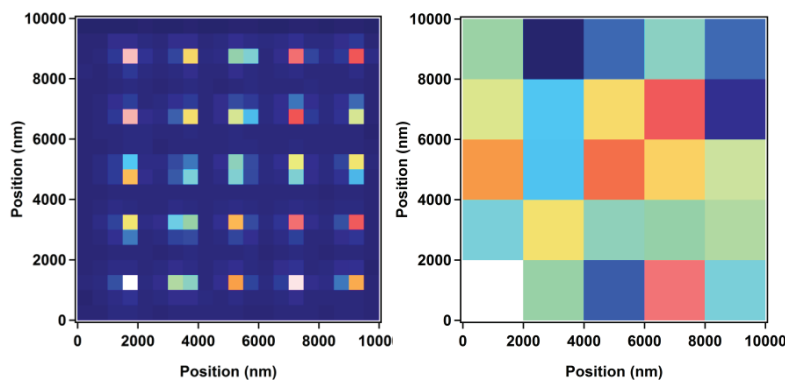


Figure 5.6 : Intensité SHG intégrée des nanoplots du réseau pour deux découpages arbitraires du réseau (gauche) 20x20 zones et (droite) 5x5 zones.

Par cette méthode, nous obtenons l'intensité totale de chacun des plots et non plus les distributions spatiales. L'histogramme des intensités SHG ainsi obtenu est présenté sur la Figure 5.7. Cet histogramme reste centré sur une intensité la plus probable avec un comportement de distribution s'approchant du comportement d'une loi normale.

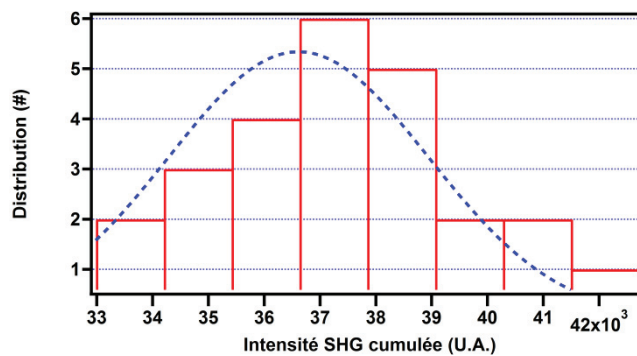


Figure 5.7 : Histogramme de l'intensité SHG intégrée pour un réseau de plots de 100 nm de diamètre.

L'ajustement de cet histogramme peut-être obtenu avec la forme suivante :

$$f(x) = A \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{(x - x_0)}{\sigma}\right)^2\right) \quad (5-1)$$

On obtient alors les coefficients et les incertitudes, reportées dans le Tableau 5.5.

	Valeur	Incertitude
A	5338.6	0.502
x_0	36615	253
σ	2326.6	272
χ^2_{stat}	2.79	-

Tableau 5.5 : Coefficient de l'ajustement (5-1) de l'histogramme des intensités SHG intégrées.

Ce résultat montre un comportement attendu. La dispersion relativement faible de cette distribution en intensité SHG traduit la reproductibilité de la mesure, d'un plot à l'autre pour une valeur centrale assez importante. De ce point de vue là, la qualité du réseau est excellente. Le χ^2_{stat} , particulièrement petit, traduit la bonne correspondance entre notre choix d'ajustement et la distribution, indiquant que peu d'évènements rares sont présents.

b. Distribution polaire de la réponse SHG des nanostructures.

Pour aller plus loin, nous nous sommes intéressés à la réponse SHG du réseau entier en fonction de l'angle de la polarisation incidente. Pour chaque image enregistrée avec une polarisation donnée, nous avons intégré l'intensité SHG du réseau complet. On obtient la distribution angulaire représentée sur la Figure 5.8. On remarque un léger biais, l'intensité SHG intégrée étant plus forte lorsque l'angle de la polarisation incidente est de 105° environ. La distribution exhibe ainsi une déviation par rapport au cercle attendu pour une distribution correspondant à un ensemble de plots dont les réponses sont aléatoires.

En effet, la réponse SHG transverse étant associée avec les défauts morphologiques des plots, chaque plot présentera une orientation privilégiée de son diagramme angulaire de l'intensité SHG intégrée. Si ces défauts morphologiques sont répartis de manière aléatoire, alors la résultante sera un cercle, superposition de l'ensemble des diagrammes angulaires des intensités des nanoplots. L'observation d'un biais semble indiquer la présence d'un défaut systématique.

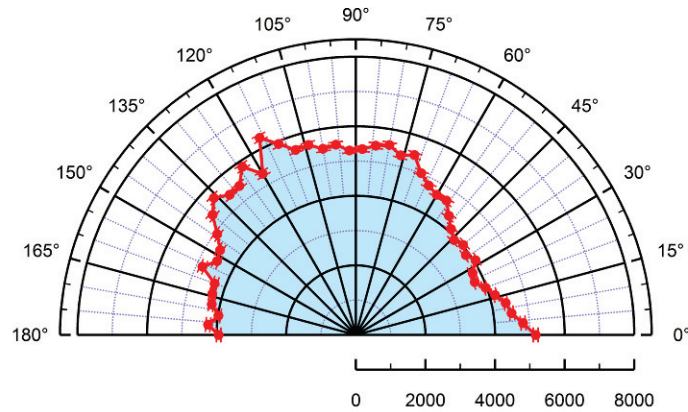


Figure 5.8 : Distribution angulaire de l'intensité SHG intégrée de l'ensemble des nanostructures d'or du réseau SHG.

Afin de mieux comprendre ce résultat, nous allons maintenant nous intéresser à la réponse polaire de chacun des plots. Nous avons observé l'intensité totale d'un plot, et nous allons regarder maintenant le diagramme angulaire de ces intensités SHG. La Figure 5.9 présente ainsi la distribution angulaire de l'intensité SHG des plots.

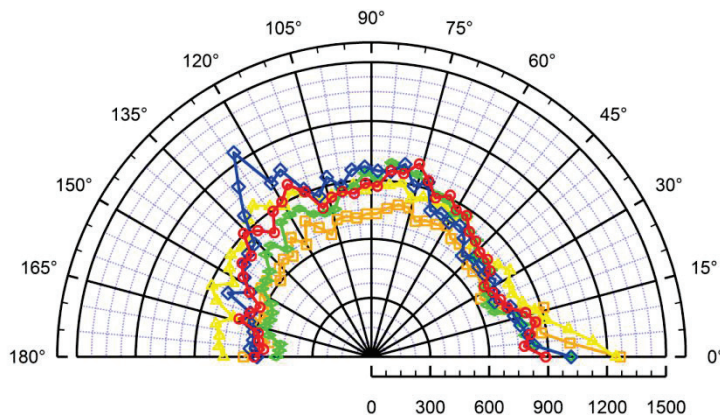


Figure 5.9 : Distribution angulaire peu marquée de l'intensité SHG des nanoplots uniques (chaque couleur correspond à un seul plot)

Les distributions sont faiblement marquées mais présentent toutefois une forme assez similaire à celle obtenue pour le réseau complet de plots. Toutes présentent ainsi une intensité plus forte pour des angles de polarisation incidente variant entre 90° et 135°. Nous avons ici reporté les distributions peu marquées. Sur la Figure 5.10, nous avons reporté les distributions angulaires plus marquées. En particulier, deux

distributions présentent une intensité SHG intégrée plus forte pour un angle de polarisation incidente de 105° environ. Ces résultats montrent que tous les plots présentent un biais systématique dans leur distribution angulaire de l'intensité SHG intégrée. Les défauts morphologiques semblent donc être systématiques.

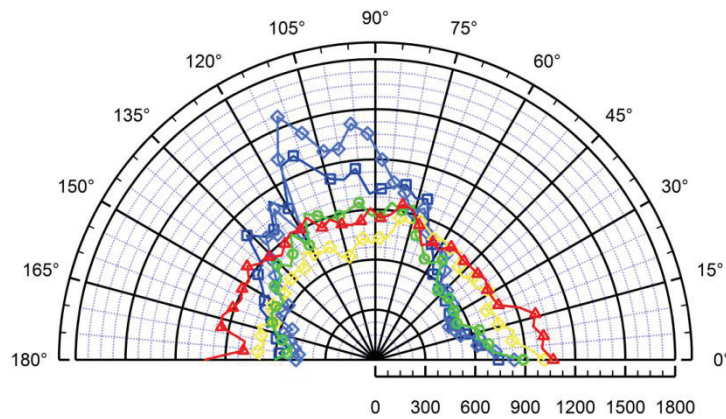


Figure 5.10 : Distribution angulaire fortement marquée de l'intensité SHG des nanoplots uniques (chaque couleur correspond à un seul plot)

Néanmoins, nous pouvons affirmer que la morphologie des nanoplots est relativement bien reproduite d'un plot à l'autre puisque l'écart type de la distribution en intensité intégrée SHG est faible. De plus, la symétrie de ces plots est satisfaisante puisqu'ils admettent une distribution angulaire proche de celle d'un cercle, peu marquée, à l'exception d'une minorité de plots dont la distribution s'écarte plus largement d'une distribution marquée. Ces quelques plots ont du coup un rôle important dans la distribution angulaire moyenne.

2. Modélisation de la réponse SHG des nanoplots d'un réseau

Nous traitons dans cette section de la modélisation de la réponse optique du réseau à partir de ses propriétés physiques. La simulation de la réponse SHG du réseau est réalisée en deux étapes. Tout d'abord, nous construisons un peigne de Dirac $\delta_T(x, y)$ dont les pics ont la périodicité définie du réseau carré choisi. Dans un second temps, la réponse SHG des nanoplots d'or est simulée par un disque de rayon R noté $\Pi_{2D}(x, y)$.

À l'aide du produit de convolution, il est alors possible de produire un réseau défini par l'équation $R(x, y)$ par le produit de convolution suivant :

$$R(x, y) = \Pi_{2D}(x, y) \otimes \delta_T(x, y) \quad (5-2)$$

où $\Pi_{2D}(x, y)$ est la fonction porte 2D permettant de simuler la réponse d'un plot et $\delta_T(x, y)$ le peigne de Dirac de période T. Dans notre cas, nous posons, pour des unités spatiales en nm :

$$T = 2000$$

et

$$\Pi_{2D}(x, y) = \begin{cases} 1 & \text{pour } r < \sqrt{x^2 + y^2} \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \text{ pour } r = 100 \text{ nm}$$

Le réseau $R(x, y)$ ainsi généré est enfin à son tour convolué par une fonction gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est w_0 , correspondant au col du faisceau laser incident. En limitant ce col par le critère de Rayleigh de notre configuration expérimentale, on obtient $w_0 = 409$ nm. Le réseau $R(x, y)$ est maintenant illuminé par le champ incident $E_{gauss}(r)$ qui en première approximation est considéré comme un faisceau gaussien TEM₀₀. Finalement, nous obtenons :

$$I_{shg}^{det} \propto |R(x, y) \otimes E_{gauss}(x, y)|^2 \quad (5-3)$$

Le résultat de ce produit de convolution est présenté sur la Figure 5.11.

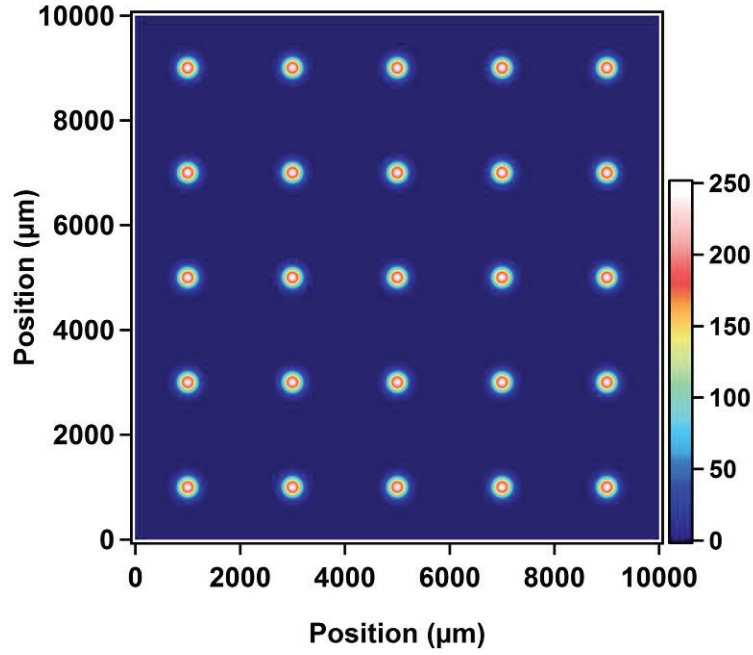


Figure 5.11 : Simulation de la réponse SHG d'un réseau de nanoplots de 100 nm de diamètre sous l'incidence d'un faisceau gaussien

Cette simulation permet de calculer la fonction d'autocorrélation de cette image simulée afin de comparer la théorie et l'expérience. Celle-ci est obtenue sur la Figure 5.12. Cette dernière autocorrélation n'exhibe pas le halo que l'on peut voir sur la Figure 5.4 et qui englobe les plots centraux. Ce halo correspond donc à une contribution à l'intensité SHG qui décroît très lentement à mesure que l'on s'éloigne des plots. Celle-ci est faible, mais pourrait provenir de l'extension du faisceau laser focalisé au-delà ce qui peut être calculé par simple utilisation du critère de Rayleigh.

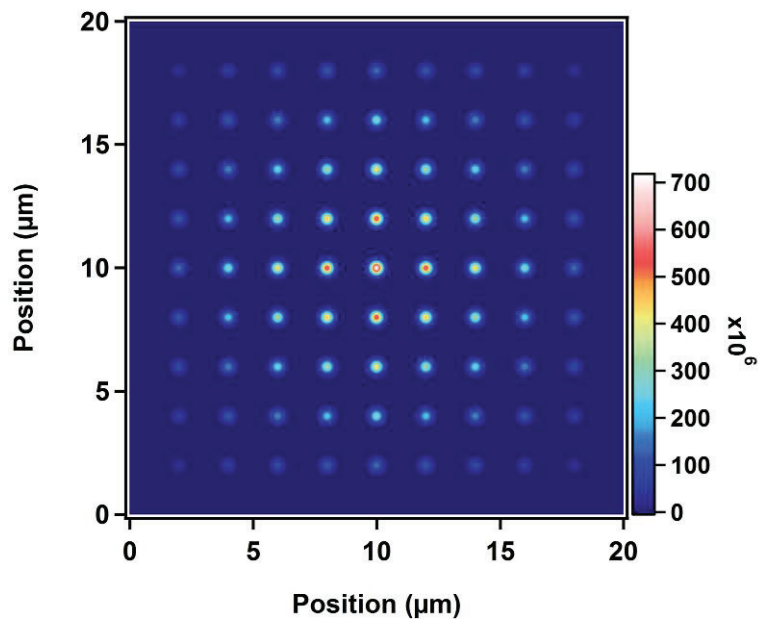


Figure 5.12 : Fonction d'autocorrélation du réseau de nanoplots simulé sur la Figure 5.11.

III - Réseau serré de plots d'or

Dans la section précédente, nous avons caractérisé la réponse SHG d'un réseau de nanoplots d'or dont le pas est bien inférieur à la taille du faisceau laser incident focalisé. Nous allons maintenant observer un réseau similaire de nanoplots d'or de même taille et de même hauteur, mais dont le pas a été réduit. La périodicité est ramenée à 350 nm, distance centre à centre, et le substrat est maintenant un substrat de TiO₂. Une image SEM (Scanning Electron Microscopy) de la structure est présentée sur la Figure 5.13.

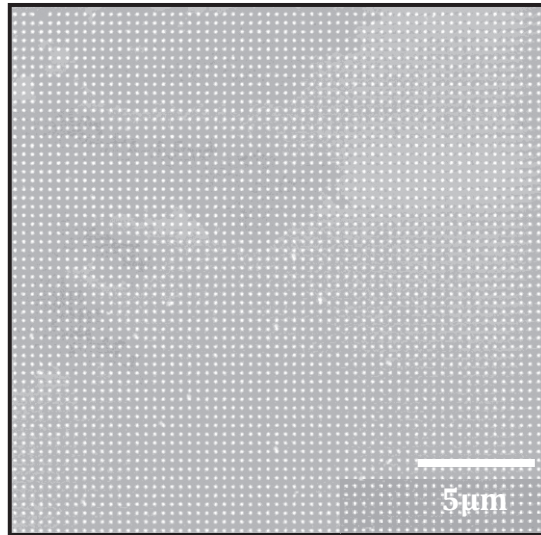


Figure 5.13 Imagerie SEM d'un réseau de plots d'or de 100 nm de diamètre et d'une périodicité de 350 nm

Cette image montre clairement le pas du réseau. Toutefois, en passant à un grossissement atteignant $\times 10000$, voir Figure 5.14, nous observons clairement des défauts. La forme des nanoplots dévie fortement d'une morphologie circulaire dans le plan de l'échantillon. De même, des défauts de matière apparaissent dans le réseau.

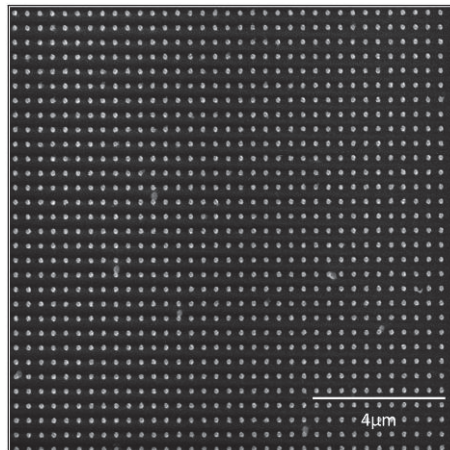


Figure 5.14 : Image SEM pour un grossissement de 10000 du réseau de nanoplots de 350nm de période

En traçant un profil horizontal de cette image SEM, il est possible de mieux observer les propriétés de ce réseau, voir Figure 5.15.

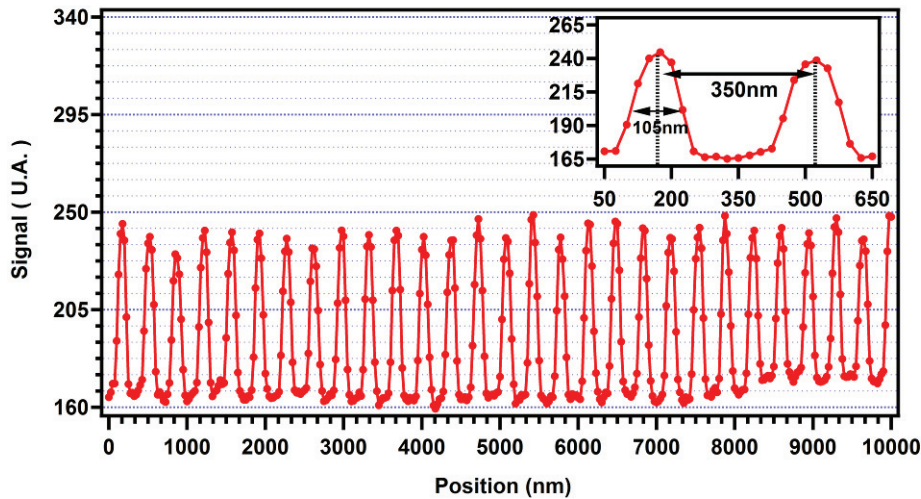


Figure 5.15 Profil horizontal de l'image SEM du réseau serré de nanoplots d'or. L'encart montre les propriétés structurales de celui-ci, c'est-à-dire périodicité et diamètre.

Le pas du réseau est bien de 350 nm alors que le diamètre des plots est de 100 nm de diamètre, comme attendu.

1. Étude de l'intensité de la réponse SHG d'un réseau de nanostructures resserrées

Nous avons ensuite réalisé une acquisition de l'intensité SHG avec 4 mW de puissance pour le faisceau incident en entrée d'objectif. La mesure a été répétée pour un angle de la polarisation du champ incident compris entre 0 et 180° avec un pas de 10°.

Dans une première étape, nous réalisons la superposition de chacune des images enregistrées avec un angle de polarisation incidente bien défini. Une forte modulation de la réponse SHG est alors visible sur la Figure 5.16. La faible distance entre les nanostructures ne permet cependant pas de résoudre ces plots.

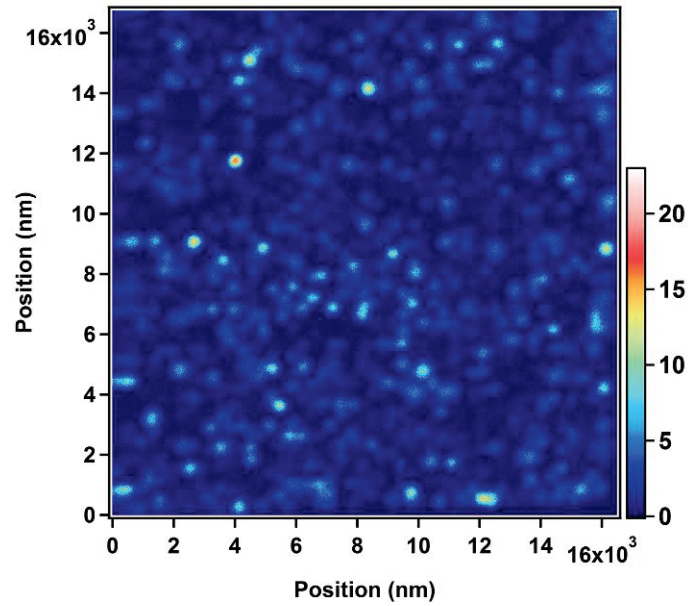


Figure 5.16 : Image de l'intensité SHG intégrée pour les différents angles de polarisation incidente d'un réseau serré de nanoplots. La puissance incidente est de 4 mW.

À partir de cette image de la réponse SHG intégrée du réseau, nous pouvons donc calculer la fonction d'autocorrélation spatiale. Cette fonction, présentée sur la Figure 5.17, montre un seul pic, central, d'intensité SHG. Le reste de l'image contient un fond continu sans vraie modulation. Le caractère propre au réseau semble ainsi être perdu.

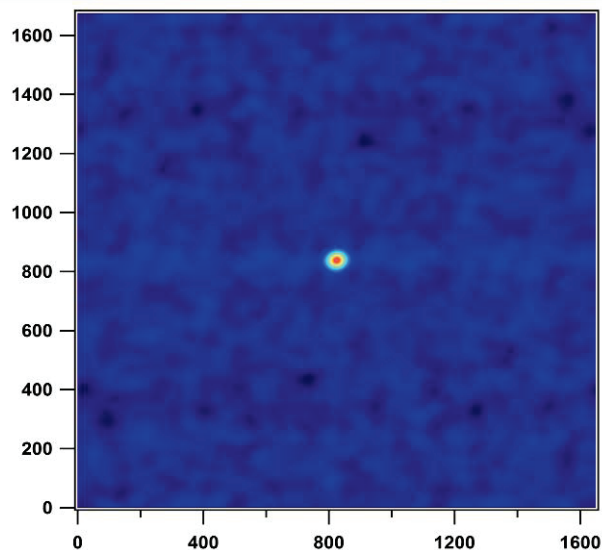


Figure 5.17 : Fonction d'autocorrélation de l'intensité SHG totale du réseau serré de nanoplots.

Un profil horizontal de 200 nm de large à partir de l'image des intensités SHG totales, voir la Figure 5.19, a été réalisée afin d'améliorer la modulation produite par les plots en prenant le signal sur une plus grande largeur.

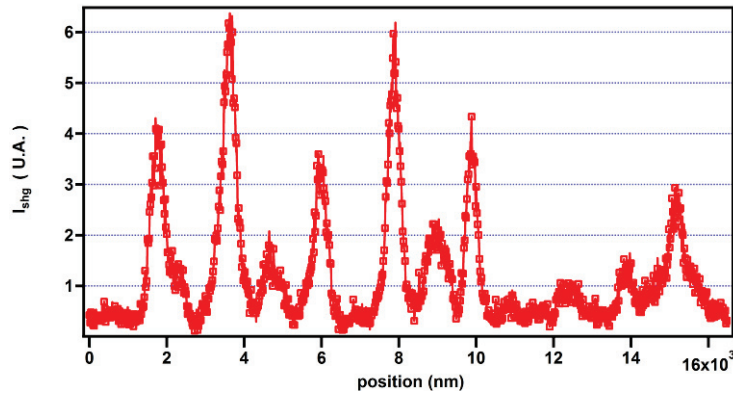


Figure 5.18 : Profil horizontal de l'intensité SHG intégrée d'un réseau serré de nanoplots de 200nm de large.

Ce profil exhibe des pics d'intensité plus ou moins périodiques. Certains pics sont bien présents alors que d'autres semblent absents. En calculant la fonction d'autocorrélation de ce profil, la structure périodique apparaît enfin. Une mesure 2D sur l'ensemble de l'image semble être trop perturbée pour laisser apparaître le pas du réseau.

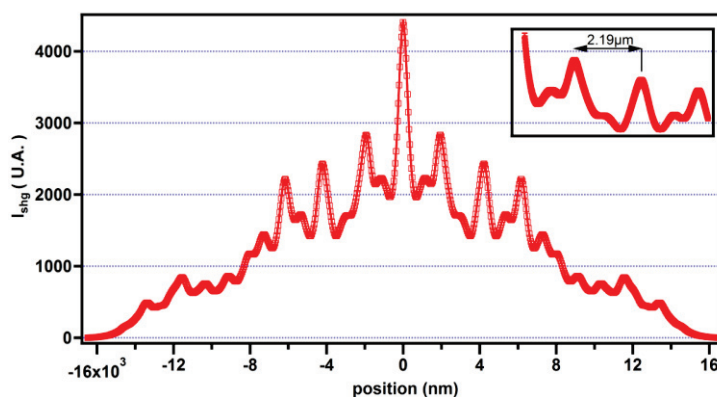


Figure 5.19 Fonction d'autocorrélation du profil d'intensité SHG intégrée d'une largeur de 200 nm. L'encart montre en détail les effets périodiques de cette fonction.

Toutefois, la période de 350 nm du réseau de plots n'apparaît pas. Nous obtenons une période d'environ $\Delta_x = 2.2 \mu\text{m}$. Son origine semble plutôt liée au diamètre du faisceau.

2. Étude statistique de la distribution polaire d'un réseau serré

En l'absence d'analyse individuelle des nanoplots, une étude statistique de la réponse SHG globale des plots et la distribution angulaire associée est possible.

En réutilisant l'algorithme d'intégration de la première partie de ce chapitre, il est possible de tracer la distribution angulaire de l'intensité SHG intégrée de l'ensemble du réseau en fonction de l'angle de la polarisation incidente. Cette dernière est représentée sur la Figure 5.20. Cette distribution montre une direction préférentielle de la réponse SHG pour un angle de la polarisation incidente compris entre 30 et 60°.

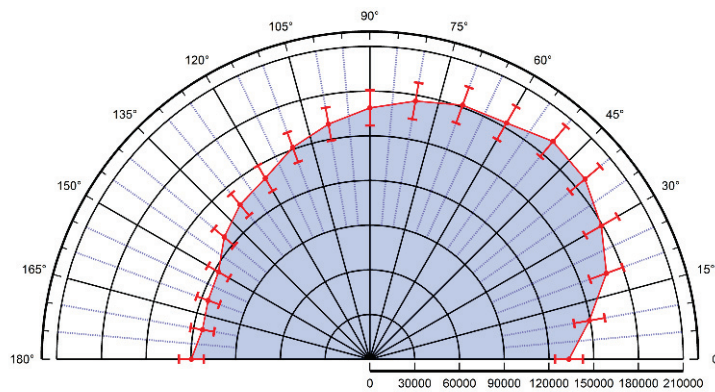


Figure 5.20 : Distribution angulaire de l'intensité SHG totale intégrée du réseau en fonction de l'angle de la polarisation incidente

Cette distribution semble aussi trouver son origine dans les défauts morphologiques des plots, mais il n'est plus possible d'attribuer ces défauts individuellement à chacune des nanostructures. Un sous-ensemble de plots est illuminé par le faisceau laser incident. Ce nombre reste cependant très faible, environ une vingtaine de nanoplots, déterminés à partir du rapport du pas du réseau, 350 nm, et du

pas observé par autocorrélation, 2.2 μm . La résultante est la superposition de la réponse de ces plots.

En réalisant un découpage du réseau à l'échelle du plot unique, il est possible d'étudier les distributions correspondantes. Ce découpage à l'échelle du pas du réseau, c'est-à-dire 350 nm, est réalisé sur la Figure 5.21.

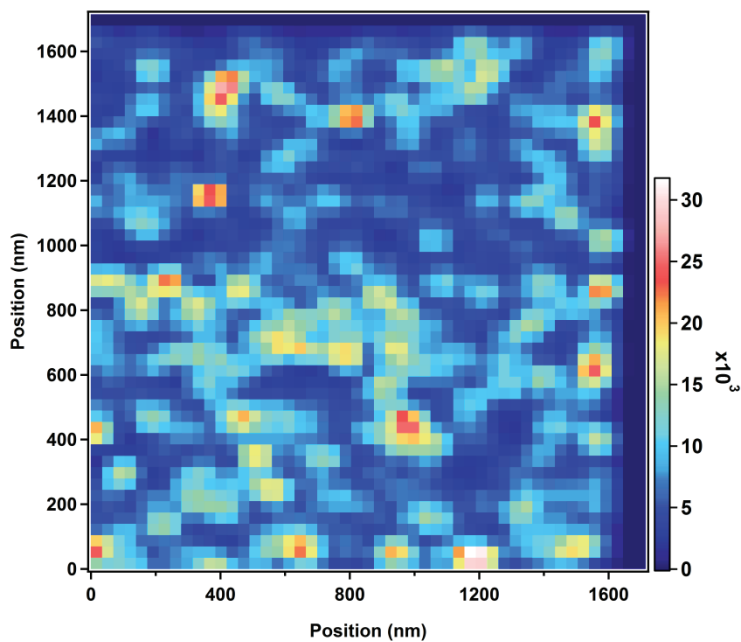


Figure 5.21 : Image de l'intensité SHG intégrée sur des zones de 350 nm de côté

Sur cette image, on remarque l'apparition de zone de forte intensité que l'on associe aux défauts du réseau : morphologie non centrosymétrique ou défauts de matière. Toutefois, la corrélation avec l'image SEM ne permet pas une identification des défauts de manière immédiate. L'histogramme de l'intensité SHG totale obtenu est représenté sur la Figure 5.22. Cet histogramme est proche d'une distribution log-normale. Un biais vers les fortes intensités est observé en raison de la présence des défauts qui induisent des intensités SHG intégrées fortes.

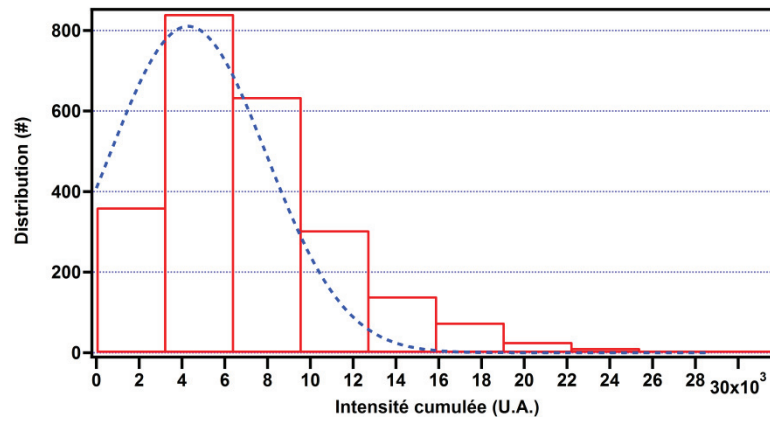


Figure 5.22 Distribution de la réponse SHG intégrée du réseau intégré. La courbe en tiret bleu est l'ajustement gaussien.

L'ajustement par une fonction gaussienne conduit aux coefficients donnés dans le Tableau 5.6 ci-dessous :

	Valeur	Incertitude
A	810.14	49.9
x_0	4286.8	265
σ	3664.7	290
χ^2_{stat}	22549	-

Tableau 5.6 : Coefficients de l'ajustement gaussien de la distribution de l'intensité SHG intégrée

Ces coefficients présentent un écart type assez fort compte tenu de la moyenne. De plus le χ^2_{stat} est beaucoup plus grand que dans le cas du premier réseau. Cette forte valeur signifie qu'un nombre important d'évènements rares se produisent, conduisant à une distribution déviant de la loi normale.

Nous pouvons aussi regarder la distribution angulaire de l'intensité SHG intégrée sur les zones de 350 nm de côté en fonction de l'angle de la polarisation incidente. Pour cela, trois zones ont été sélectionnées, sur la Figure 5.23, qui correspondent à des intensités forte (rouge), intermédiaire (jaune) ou faible (bleu).

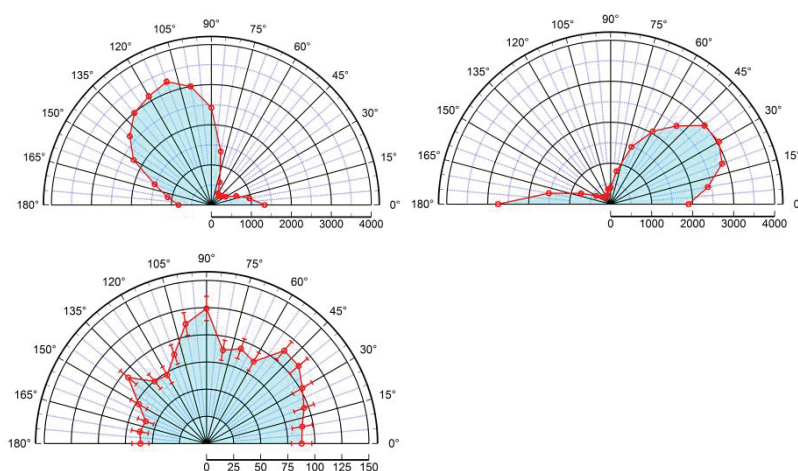


Figure 5.23 : Distribution angulaire de l'intensité SHG intégrée pour trois zones de la matrice des intensités intégrées, en fonction de l'angle de la polarisation incidente. (haut) zone de très forte intensité, (bas) zone de faible intensité.

Ces distributions angulaires de l'intensité SHG intégrée ont un comportement dipolaire très prononcé, mais dont l'orientation principale semble aléatoire. La distribution obtenue sur une zone de faible intensité intégrée est beaucoup plus régulière, même si elle reste bruitée, probablement parce que dans ce cas, l'intensité est proche du bruit qui ne présente pas a priori d'orientation marquée vis-à-vis de la polarisation incidente.

Cette analyse du réseau serré de nanoplots permet ainsi de mieux comprendre comment la réponse globale d'un réseau se forme à partir de la réponse individuelle des plots ou d'une zone réduite. Cette approche permet de déterminer la qualité d'un réseau de nanoplots et d'en identifier les biais dans les distributions d'intensité ou les distributions angulaires en fonction de la polarisation incidente.

IV - Extension de cette technique, vers de la microscopie non linéaire super-résolue

Néanmoins, à la suite des idées proposées dans les sections précédentes, nous concluons que la réponse SHG intégrée s'obtient comme la superposition de la réponse de nanoplots individuels possédant une orientation angulaire propre vis-à-vis de la polarisation incidente. Cette orientation est aléatoire. Il est donc tentant de proposer une

méthode d'analyse inspirée de la technique d'imagerie de microscopie optique appelée STORM (STochastic Optical Reconstruction Microscopy) [26], car basée sur une reconstruction stochastique de l'image.

Nous avons observé que l'image présentée sur la Figure 5.16 pour l'intensité SHG intégrée ne comporte plus la trace du réseau d'un pas de 350 nm associé avec la distance entre plots. Or cette image est constituée par la superposition d'une série d'images enregistrées pour différents angles de la polarisation incidente. L'intensité des différents pics n'est pas maximale pour les mêmes angles de polarisation, comme l'indiquent les graphes des distributions angulaires qui exhibent une orientation préférentielle. Ainsi, nous avons en main une série d'images dont les contrastes varient de manière aléatoire, car dépendants des défauts morphologiques des plots.

Une stratégie que nous proposons consiste à utiliser un algorithme permettant de déterminer pour chaque image prise pour un angle de la polarisation incidente fixée la source non linéaire à l'origine de la réponse. Cette source est un petit dipôle non linéaire que l'on peut localiser par une méthode des barycentres à partir de la distribution spatiale d'intensité correspondante. Cette opération est ensuite reproduite pour toutes les images enregistrées. Une première étape de sélection des pics d'intensité est donc requise initialement. Du fait de la faible intensité du signal, voir Figure 5.24, les algorithmes de sélection sont en cours de tests afin de voir lequel est le plus adapté. Parmi les candidats possibles, nous citerons les techniques itératives et d'ajustement bimodaux permettant de sélectionner le plus grand nombre de pics sans déclencher à partir du bruit.

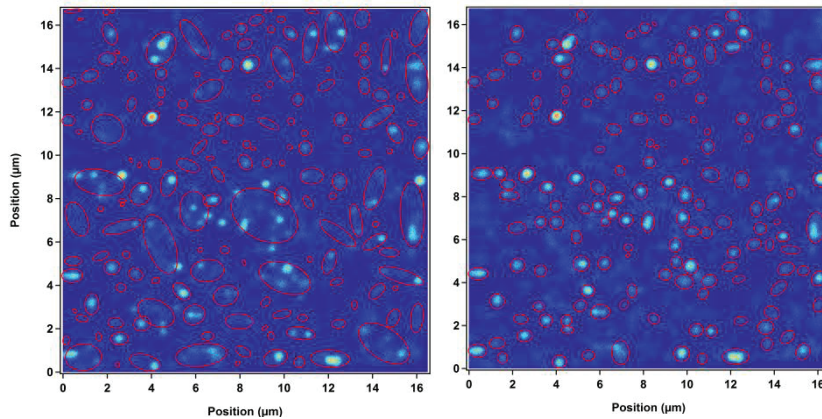


Figure 5.24 : Étape de sélection des pics d'intensité SHG par utilisation de masques.

Cette étape est en cours de développement afin de proposer une méthode de type SHG-STORM où la reconstruction stochastique est réalisée à partir des différentes images obtenues pour une polarisation incidente fixée.

V -Conclusions

Ce chapitre démontre l'aptitude de la SHG à pouvoir donner une information sur la structure d'un nano-objet, et plus particulièrement de leurs défauts. Grâce à cette très forte sensibilité, les propriétés de la SHG ont été mises à profit sur deux réseaux nanostructurés. Le premier possède des nanostructures ayant un espacement supérieur au critère de Rayleigh permettant de résoudre chacun des plots. Le second est un réseau dont le pas est inférieur au critère de rayleigh mais où les centres des structures restent isolés, c'est-à-dire sans interaction les uns avec les autres mais avec cette fois-ci beaucoup de défauts structurels.

Une étude statistique de la réponse SHG a été présentée à l'échelle du plot seul et à l'échelle de la réponse de l'ensemble des plots. Dans le cas de la réponse du réseau résolu, la distribution polaire de l'intensité globale montre que l'on s'écarte d'un cercle parfait dans une direction donnée significative de défauts systématiques sur la reproduction des plots. L'analyse plot par plot confirme cette hypothèse, même si certains d'entre eux ont une réponse polaire circulaire indicative d'une réponse sans symétrie dans le plan. L'histogramme en intensité de la réponse de tous les plots

possède une distribution tendant vers une loi normale, signifiant que la réponse obtenue sur l'ensemble des plots revient à faire n fois la même mesure sur un seul plot. Sur le second réseau, la distribution en polarisation globale donne un cercle légèrement déformé dans une direction. Cette structure de distribution prend son origine sur les défauts des nanostructures qui, du fait de leur orientation aléatoire, donnent globalement un cercle. La déformation semble cependant venir elle aussi d'un défaut structurel systématique. L'analyse plot par plot n'étant plus possible, un découpage à l'échelle du plot unique est réalisé bien que la réponse soit la réponse moyenne d'une vingtaine de plots environ. Ces distributions montrent des comportements très dipolaires pour les zones les plus fortes (correspondant à une brisure de la centrosymétrie la plus importante par les défauts) tandis que les zones émettant le moins (moins de défauts) se rapprochent d'un cercle.

Enfin, une ouverture de ce travail sur de futurs travaux sur de la microscopie super résolue de type SHG STORM est présentée. L'idée est ici d'utiliser les pics d'intensité émis par les défauts des structures puis de calculer le barycentre afin de pouvoir mieux les résoudre.

Bibliographie

- [1] A. Wokaun, J.G. Bergman, J.P. Heritage, A.M. Glass, P.F. Liao et D.H. Olson, "Surface second harmonic generation from metal island films and microlithographic structures" Phys. Rev. B. 24, 849-856 (1981)
- [2] R. Reinisch et M. Nevière, "Electromagnetic theory of diffraction in nonlinear optics and surface-enhanced nonlinear optical effects" Phys. Rev. B. 28, 1870-1885 (1983)
- [3] J.L.Coutaz, M. Nevière, E. Pic et R. Reinisch, "Experimental study of surface-enhanced nonlinear optical effects" Phys. Rev. B 32, 4, 2227-2232 (1983)
- [4] S. Linden, F.B.P. Niesler, J. Förstner, Y. Grynko, T. Meier et M. Wegener, "Collective effects in second harmonic generation from split-ring resonator arrays", Phys. Rev. Lett. 109, 015502 (2012)
- [5] M. D. McMahon, R. Lopez, R.F. Haglung, E.A. Ray et P.H. Bunton, "Second-Harmonic generation from arrays of symmetric gold nanoparticles" Phys. Rev. B. 73, 041401 (2006)
- [6] W. Luis Mochàn et J. A. Maytorena, "Second-harmonic generation in arrays of spherical particles" Phys. Rev. B 68, 085318, (2003)
- [7] K.D. Ko, A. Kumar, K H. Fung, R. Ambekar, G. L. Liu, N. X. Fang et K.C. Toussaint, "Nonlinear optical response from arrays of Au bowtie nanoantennas" Nano Lett. 11, 61-65 (2011)
- [8] B.K. Canfield, H. Husu, J. Laukkanen, B. Bai, M. Kuittinen, J. Turunen et M. Kauranen, "Local field asymmetry drives second-harmonic generation in noncentrosymmetric nanodimers" Nano Lett. 7, 1251-1255 (2007)

- [9] K. Li, M.I. Stockman et D. J. Bergman, "Enhanced second harmonic generation in a self-similar chain of metal nanospheres" *Phys. Rev. B* 72, 143401 (2005)
- [10] R. Czaplicki, H. Husu, R. Siikanen, J. Mâkitalo et M. Kauranen, "Enhancement of Second-Harmonic Generation from Metal Nanoparticles by Passive Elements" *Phys. Rev. Lett.* 110, 093902 (2013)
- [11] K. Thyagarajan, S. Rivier, A. Lovera et O. Martin, "Enhanced second harmonic generation from double resonant plasmonic antennae " *Opt. Exp.* 20, 12860-12865 (2012)
- [12] A.K. Popov, V.V. Slabko et V.M. Shalaev, "Second Harmonic generation in left-handed metamaterials" *Laser Phys. Lett.* 3, 6, 293-296 (2006)
- [13] B.K. Canfield, S. Kujala, K. Laiho, K. Jefimovs, J. Turunen et M. Kauranen, "Chirality arising from small defects in gold nanoparticle arrays" *Opt. Exp.* 14, 950-955 (2006)
- [14] R. Czaplicki, M. Zdanowicz, K. Koskinen, J. Laukkanen, M. Kuittinen et M. Kauranen, "Dipole limit in second harmonic generation from arrays of gold nanoparticles" *Opt. Exp.* 19, 26866-26871 (2011)
- [15] V. Valef, N Smisdom, A.V. Silhanek, B. De Clercq, W. Gillijns, M. Ameloot, V. V. Moshchalkov et T. Verbiest, "Plasmonic Ratchet wheels: switching circular dichroism by arranging chiral nanostructures" *Nano. Lett.* 9, 3945-3948 (2009)
- [16] B.K. Canfield, S. Kujala, K. Jefimovs, T. Vallius, J. Turunen et M. Kauranen, "Linear and Nonlinear Optical Responses influenced by broken symmetry in an Array of Gold Nanoparticles" *Opt. Exp.* 12, 5418-5423 (2004)
- [17] V. Valef, A.V. Silhanek, W. Gillijns, Y. Jeyaram, H. Paddubrouskaya, A. Volodin, C. G. Biris, N. C. Panoiu, B. De Clercq, M. Ameloot, O. A. Aktsipetrov, V. V. Moshchalkov et T.

Verbiest, "Plasmons reveal the direction of magnetization in nickel nanostructures" ACS Nano 5, 91-96 (2011)

[18] V. Brudny, W.L. Mochàn, H. Maytorena et B.S. Mendoza, "Second harmonic generation from a disordered array of nanoparticles" Phys. Stat. Sol., 1-12 (2003)

[19] V.M. Shalaev, "Optical negative-index metamaterial" Nat. Photon. 1, 41-48 (2007)

[20] M.W. Klein, C. Enkrich, M. Wegener et S. Linden, "Second harmonic generation from magnetic meta-materials" Science 313, 502-504 (2006)

[21] N. Engheta, "circuits with lights at nanoscales: optical nanocircuits inspired by metamaterials" Science 317, 1698-1702 (2007)

[22] A. V. Andreev, A.A. Korneev, L.S. Mukina, M.M. Nazarov, I.R. Prudnikov et A.P. Shkurinov, "Simultaneous generation of second and third optical harmonics on a metal grating" Phys. Rev. B. 74, 235421 (2006)

[23] G. Walsh et L. Dal Negro, "Enhanced second harmonic generation from Au nanoparticle arrays by femtosecond laser irradiation" Nanoscale 5, 7795-7799 (2013)

[24] B.K. Canfield, S. Kujala, K. Jefimovs, T. Vallius, J. Turunen et M. Kauranen, "Polarisation effects in the linear and nonlinear optical responses of metal nanoparticle arrays" J. Opt. A: Pure appl.opt 7,S110 (2005)

[25] B.K. Canfield, H. Husu, J. Kontio, J. Viheriälä, T. Rytkönen, T. Niemi, E. Chandler, A. Hrin, J.A. Squier et M. Kauranen, "Inhomogeneities in the non linear tensorial responses of arrays of gold nanodots" New. J. Phys.10, 013001 (2008)

[26] S. Hell, "Microscopy and its focal switch" Nature Methods 6, 24-32 (2009)

Chapitre 6 : Conclusions et perspectives

I - Conclusions générales

Le cœur de ce travail de thèse a porté sur l'étude des réponses non linéaires cubiques et quadratiques de nanoparticules uniques déposées sur substrat. Il s'inscrit dans la continuité de premiers travaux réalisés dans le groupe ONLI sur la réponse SHG de nanoparticules uniques insérées dans les milieux homogènes. Une attention particulière a été portée sur le rôle du substrat, brisant la symétrie du nanosystème, et son impact sur la réponse non linéaire.

Pour la première fois, la réponse SHG d'une nanoparticule unique sphérique d'or dans des conditions d'éclairement de champ très focalisé a été étudiée. Le rôle du substrat a été mis en évidence et il a été démontré que pour des nanoparticules d'or supérieures à 80 nm de diamètre, le champ électromagnétique et le système nanoparticule-substrat se couplent suivant la composante longitudinale du faisceau incident, qui dans le régime des faisceaux fortement focalisé, n'est plus négligeable. Pour de plus petites particules, cependant, la signature du couplage avec la composante longitudinale traduite par la présence de deux lobes n'est plus visible et laisse place à une tâche caractéristique des composantes transverses du champ électromagnétique. La réponse est alors dominée par les défauts.

Une nouvelle technique d'imagerie pour de plus gros objets à vu le jour par l'étude de la réponse SHG de deux types de microparticules, l'une d'or, l'autre dite Janus, assemblage de la microparticule d'or constituant un cœur et d'une calotte de platine de fine épaisseur. Les résultats n'ont pas montré de couplage suivant la direction longitudinale mais uniquement une réponse liée aux éléments transverses du tenseur, le plus généralement caractéristique d'une émission par les défauts. Ces derniers agissant comme des émetteurs à la fréquence harmonique, le choix de sommer les réponses SHG de l'ensemble des polarisations incidentes a permis de mettre en évidence les structures morphologiques bien différentes des deux microparticules et l'on peut supposer qu'il est possible d'en connaître l'orientation.

La mise en évidence d'effets Kerr optique et d'absorption non linéaire à l'échelle de la nanoparticule unique a montré qu'il était possible de générer ces processus à faible échelle et qu'il n'était pas le résultat d'un comportement moyen. De plus, la technique d'acquisition a permis d'observer les distributions spatiales du champ rétro-réfléchi. L'étude en taille pour des nanoparticules allant de 20 nm à 150 nm de diamètre a montré que l'on retrouve ces deux phénomènes quelle que soit la taille. De plus, un développement analytique basé sur la théorie de Mie et les développements multipolaires théoriques a été écrit et pourra dans un futur proche appuyer le cadre général dans lequel les résultats expérimentaux pourront être discutés. Des nanosystèmes possédant d'autres symétries ont également été présentés et montrent une distribution des effets non linéaires inverses à ceux des nanosphères. Ce phénomène peut-être lié à l'absorption saturée et doit être plus approfondi. La validation de l'obtention d'effets Kerr optiques pour ces échelles ouvre de nouvelles perspectives, notamment la réalisation de systèmes optiques bistables à partir d'un unique nano-objet.

Pour la première fois, une étude statistique des défauts de réseaux de plots d'or nanostructurés a été réalisée. Cette analyse a montré qu'il était possible d'obtenir une information sur les défauts, même si les nanostructures étaient espacées d'une distance inférieure au critère de Rayleigh. La méthode d'analyse numérique basée sur la sommation des polarisations harmoniques a démontré qu'il était également possible de mieux comparer la distribution d'intensité harmonique d'un système en tenant compte de l'ensemble de la réponse des systèmes, afin de ne pas être biaisé par la présence d'un défaut qui pourrait être aligné avec la polarisation incidente. Notre analyse a permis de montrer qu'il était possible, malgré le fait de ne pas arriver à résoudre optiquement les nanostructures entre elles, de pouvoir analyser et décrire les réseaux et leur qualité.

Enfin, il est important de souligner que pour arriver à ces résultats, le développement complet d'un microscope possédant une géométrie de détection en rétro-réflexion a été réalisé. Un fort investissement en temps a été nécessaire pour mener à terme le développement du dispositif expérimental optique en lui-même, ainsi que la chaîne de détection électronique, la gestion du parallélisme des ordinateurs, les logiciels associés au pilotage de l'expérience et les logiciels de traitements numériques

permettant d'extraire les données et de corriger les biais thermiques. L'observation de ces phénomènes non linéaires à ces échelles est particulièrement délicate à cause de leurs faibles sections efficaces, de nombreuses précautions d'alignements du dispositif doivent être prises, permettant d'atteindre une sensibilité suffisamment importante pour les observer sans dégrader les échantillons par des puissances incidentes trop importantes.

Cette thèse est une première étape vers l'étude de l'origine de la réponse de nanoparticules uniques déposées dans le régime d'éclairement des faisceaux très focalisés. Elle constitue un tremplin vers des études permettant d'apporter des réponses à des questions fondamentales telles que le rôle de la dynamique anharmonique des électrons sur la réponse non linéaire et l'influence des effets de bords des particules sur le plasma d'électron. Nous allons présenter dans la prochaine section des résultats très préliminaires sur des dimères et des trimères de nanoparticules et la réponse SHG pouvant constituer un point de départ à la réponse à ces questions.

II - Perspectives : Vers l'étude de structures exotiques

Les résultats de cette thèse posent les jalons de futures études portant notamment sur des questions fondamentales telles que la dynamique anharmonique des électrons ou l'influence des effets de bords jouant un rôle sur l'origine de la réponse non linéaire. Dans cette partie, nous présenterons les résultats préliminaires de nanosystèmes réalisés par lithographie au LNIO à l'Université Technologique de Troyes. Ces nanosystèmes sont des réseaux de plots d'or déposés sur un substrat de silice fondue. Ces expériences sont réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. La puissance incidente et l'angle de polarisation du champ par rapport à l'angle de l'échantillon restent les mêmes car ces nanosystèmes sont tous lithographiés sur le même échantillon. De la microscopie électronique à balayage a été réalisée dans le but de vérifier l'état des structures et de les caractériser après les expériences.

Les structures exotiques qui seront présentées sont des plots d'or dont le diamètre de références est de 80 nm. Dans le cas d'un réseau asymétrique, c'est le

deuxième plot qui sera modulé en taille, tandis que, dans le cas d'un réseau de trimère décentré, c'est la particule du milieu qui sera décalée. Les dimères seront présentés dans un premier temps

1. Dimères

Dans cette première sous partie sera présentée l'étude de deux nanosystèmes. Le premier est un réseau de plots d'or symétrique et le second la réponse d'un système de plots d'or asymétriques. Le principe est ici de disymétriser l'un des deux plots afin de voir les conséquences de tels effets sur la réponse SHG.

a. Dimère d'or symétrique (80-80)

On observe sur la Figure 6.0 l'image réalisée en microscopie électronique à balayage du dimère d'or qui sera étudié en SHG. Les plots font 80 nm de diamètre et la distance centre à centre est d'environ 100 nm.

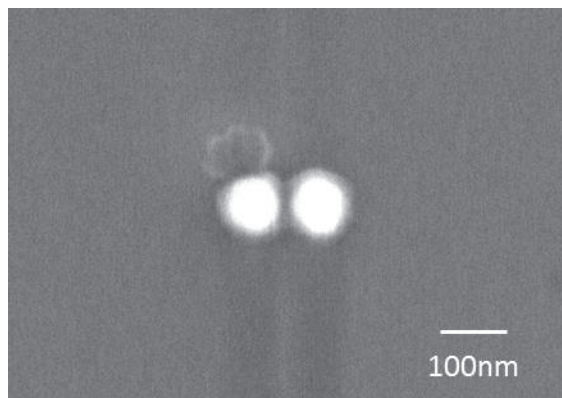


Figure 6.0 Image réalisée par microscopie électronique à balayage SEM d'un dimère de plot d'or de 80 nm de diamètre espacé de 20 nm, bord à bord

La tache située au-dessus de la particule gauche n'est liée qu'à des résidus de fabrication après l'expérience et n'a aucune influence sur l'interprétation des données expérimentales. En réalisant l'intégrale de la réponse SHG sur la zone contenant ces

deux plots, puis en traçant cette réponse en fonction de la polarisation incidente, on obtient la distribution présentée Figure 6.1.

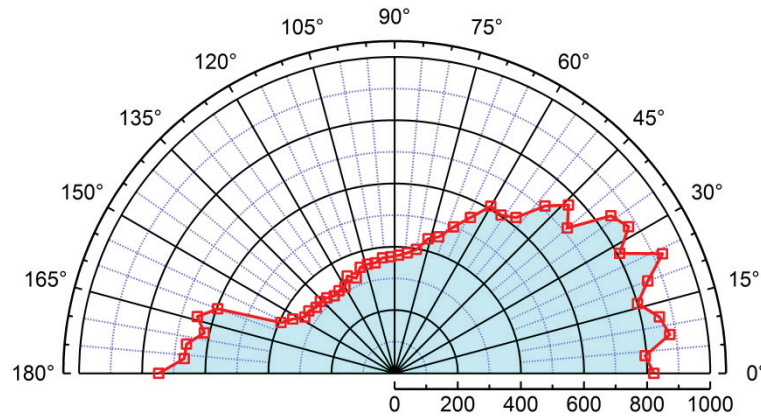


Figure 6.1 Distribution en intensité SHG d'un dimère symétrique de plot d'or par rapport à la polarisation du faisceau incident. L'espacement est de 20nm bord à bord. Le diamètre des plots et de 80nm

La Figure 6.1 présente une forte anisotropie de la réponse SHG. Pour un angle compris entre 15° et 30°, la réponse est fortement amplifiée, tandis que celle-ci décroît pour atteindre un minimum dans un intervalle compris entre 105° et 120°, soit à environ 90° d'écart, correspondant à la réponse des deux particules individuelles sans couplage. Le maximum d'intensité SHG correspond au couplage des nanostructures du dimère, générant des champs très intenses entre les deux particules, permettant d'exalter la réponse SHG. Il convient maintenant de comparer cette distribution avec celle d'un dimère d'or asymétrique.

b. Dimère d'or asymétrique (80-100)

La Figure 6.2 présente la structure du dimère asymétrique dont la distribution angulaire de la réponse SHG sera présentée ci-après. Ce dimère asymétrique est constitué de deux plots d'or. L'un fait 100 nm de diamètre tandis que la deuxième fait 80 nm pour un espacement de 20 nm entre les deux systèmes.

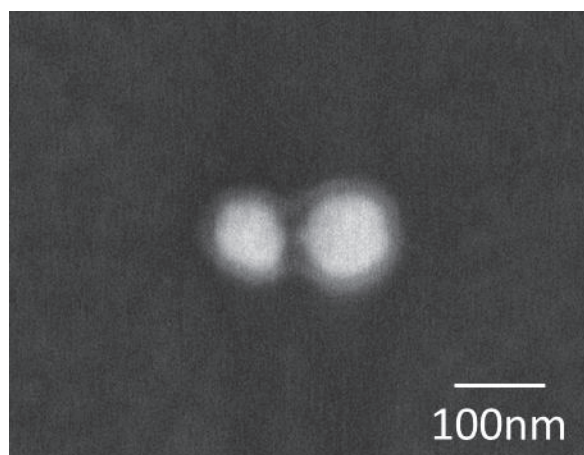


Figure 6.2 Image de microscopie électronique à balayage d'un dimère asymétrique de plots d'or de 80 nm et de 100 nm de diamètre. L'espacement est ici de 20 nm bord à bord.

Les structures sont bien définies et ne possèdent pas de défaut majeur en dehors d'une sphéricité légèrement bosselée en certain endroit, indiquant une symétrie globale relativement bonne, et par conséquent une modulation du signal SHG provenant uniquement du couplage des champs non linéaire entre les différentes nanostructures. La Figure 6.3 présente la distribution en intensité SHG du dimère asymétrique.

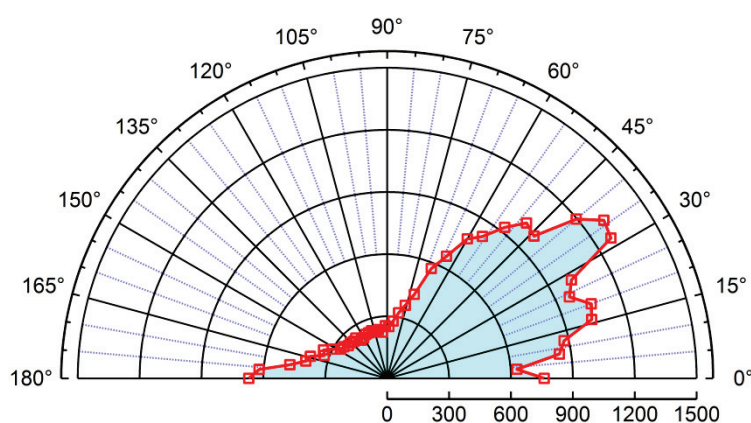


Figure 6.3 Distribution en intensité SHG du dimère asymétrique de plots d'or de 80 nm et 100 nm de diamètre en fonction de la polarisation incidente. L'espacement bord à bord est de 20 nm

Des similitudes dans la distribution de la réponse avec celle du dimère symétrique sont visibles. En effet, les maxima et les minima du signal SHG correspondent aux mêmes intervalles de polarisation du champ incident que dans le cas du dimère symétrique. Cependant, la distribution en intensité est clairement plus piquée

suivant la direction du maximum. Une structure modulée semble même ressortir, mais il est pour l'instant difficile de lui donner un sens sans passer à une analyse plus fine.

À ce stade, il est mis en évidence que l'effet de disymétriser les particules permet d'améliorer la sensibilité de l'émission par rapport à la direction angulaire du champ exciteur contrairement au cas d'un dimère symétrique. Des effets de modulation semblent visibles mais nécessitent un traitement fin pour comprendre s'il s'agit là uniquement d'une fluctuation de la réponse ou d'un réel effet de modulation. Des analyses sur des réseaux de trimère d'or qui seront soit alignés, soit désalignés, soit symétriques, soit asymétriques seront présentées dans cette sous-section.

2. Trimères

Comme nous venons de l'introduire, des nanosystèmes uniques de trois particules seront étudiés. Ces derniers seront agencés entre eux suivant une ligne bien définie, la particule centrale sera dans un second temps décalée brisant une nouvelle symétrie sur le système enfin le cas de trois particules de différentes tailles sera étudié. La taille de référence des plots d'or est de 80nm de diamètre.

a. Trimères d'or alignés

La Figure 6.4 présente l'image par microscopie électronique à balayage du trimère centré. Les particules sont très cylindriques, l'espacement bord à bord de chacune est bien défini permettant de valider une modulation de la réponse SHG liée uniquement au couplage des trois particules avec le champ électromagnétique incident. Aucun défaut majeur n'est présent.

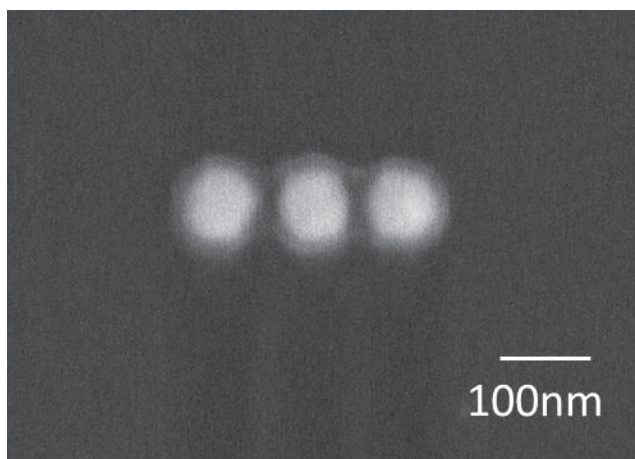


Figure 6.4 Microscopie électronique à balayage permettant d'imager une nanostructure de trimère d'or dont les plots sont de 80 nm de diamètre et les distances bord à bord de 20 nm.

La distribution angulaire d'intensité SHG, voir Figure 6.5, présente des similitudes avec les réponses de dimères. Les maxima et les minima correspondent également aux mêmes zones angulaires. La distribution est moins piquée mais la quantité de signaux émise est doublée.

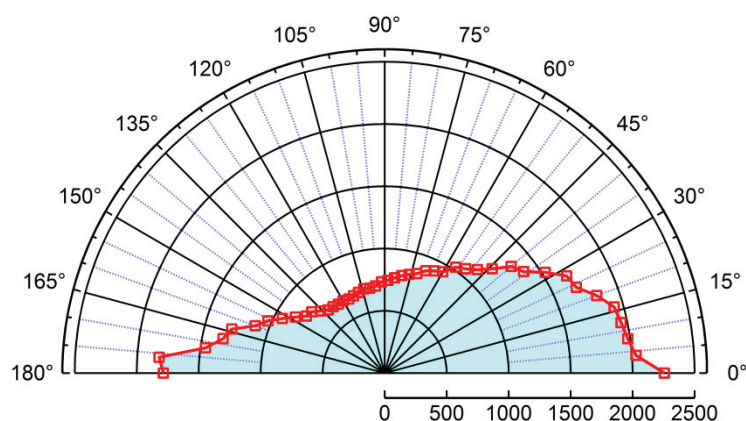


Figure 6.5 Distribution polaire de la réponse SHG d'un trimère d'or aligné de 80 nm de diamètre et de 20 nm d'espacement bord à bord.

Ici, le minimum d'intensité est ici situé autour de 600 ua ce qui correspond à plus du double de la réponse SHG du minima du dimère symétrique. Cela traduit une interaction faible entre les particules bien que la polarisation soit perpendiculaire à l'orientation de ces dernières. Des effets de couplage sont donc présents à la fois dans le cas d'une direction en polarisation alignée dans la direction de l'axe des plots et dans la

direction perpendiculaire. Étudions maintenant le cas d'un trimère décentré ce qui devrait briser la symétrie axiale et coupler les particules de manière plus ou moins importantes entre elles en fonction de la polarisation incidente.

b. Trimères décentrés

Le trimère de plot d'or décentré est présenté Figure 6.6. Cette image électronique de la nanostructure montre trois plots particulièrement circulaires dont celui situé au milieu est désaxé. Une fois de plus, les particules sont clairement définies, aucun défaut majeur susceptible de perturber les résultats n'est présent. La particule centrale est bien décalée par rapport aux deux particules des extrémités. Ce décalage est de 20 nm par rapport à l'axe d'orientation du trimère. Il semblerait cependant que la particule centrale soit légèrement plus proche de la particule de droite que celle de gauche favorisant le couplage suivant une direction.

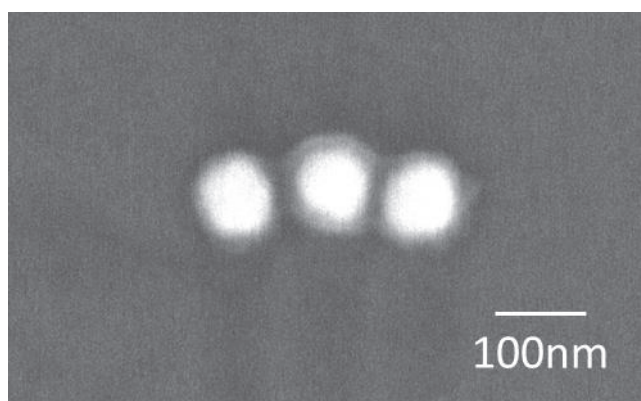


Figure 6.6 Image de microscopie électronique à balayage d'un trimère d'or dont le plot central est désaxé. Les plots font 80 nm de diamètre et les distances bord à bord sont de 20 nm. La particule centrale est décalée de 20 nm par rapport à l'axe d'orientation du trimère.

Ce désalignement devrait fortement moduler la réponse non linéaire puisque suivant l'orientation de la polarisation incidente, on peut coupler les trois plots soit au contraire privilégier un couplage de deux particules.

En traçant la réponse SHG en fonction de la polarisation incidente, voir Figure 6.7, la réponse SHG est très modulée. L'émission SHG du trimère est très sensible à la direction angulaire du champ excitateur. Pour un angle de 0° il est possible d'observer

un premier maxima d'intensité SHG. Un second maxima est visible pour une orientation de 15° de la polarisation du faisceau incident. Cette distribution montre une augmentation très violente de l'intensité SHG puisque le maximum d'émission est à 3000 ua contre 2250 ua pour un trimère aligné et 800 ua pour le dimère symétrique à intensité incidente égale.

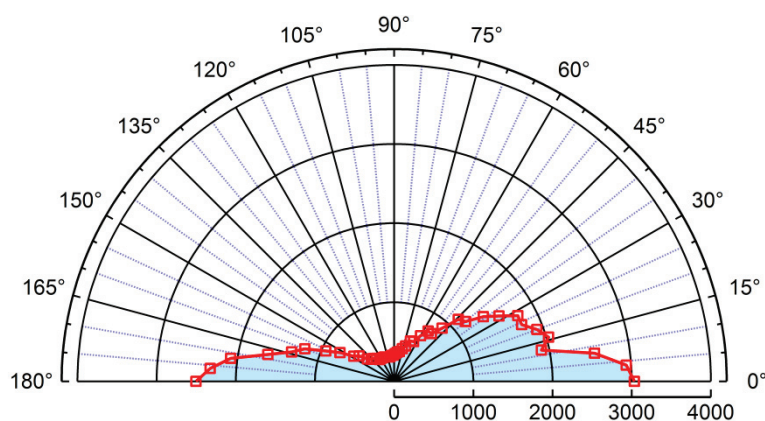


Figure 6.7 Distribution en intensité SHG d'un trimère de plot d'or de 80 nm de diamètre. Le plot du milieu est désaligné de 20 nm vers le haut.

Le pic d'intensité située à 15° correspond à l'orientation du maximum d'intensité des nanostructures précédemment présentées, ce qui semble être l'axe d'alignement entre le champ incident et l'axe du trimère. L'intensité correspond également à une intensité proche de celle du trimère aligné 2000ua. Cependant, une émission SHG particulièrement importante suivant l'axe 0° et 180° est visible donnant du signal SHG jusqu'à 3000 ua. Cette distribution pourrait correspondre au couplage par paires de particules. Cependant dans cette configuration géométrique l'étude d'une distribution de SHG doit se faire sur les 360° pour connaître l'intégralité de la distribution. On note cependant qu'il semblerait que le couplage par paire produise ici une intensité SHG plus important que le couplage du trimère complet qui permettra une analyse intéressante sur la dynamique des électrons. En complément, un dernier résultat sur un réseau de trimère asymétrique est présenté dans la sous-section suivante, notamment pour sa distribution polaire d'intensité.

c. Trimère asymétrique (200-100-50)

Cette dernière partie traite du cas d'un réseau de trimère d'or dont le diamètre des nanostructures est de 200 nm, 100 nm et 50 nm. L'image électronique à balayage, voir Figure 6.8, de ce système montre trois particules complètement asymétriques les unes avec les autres. Les particules sont sphériques et relativement bosselées, mais l'on n'observe pas de défauts de fabrication très importants. On note cependant que l'écartement n'est pas parfaitement contrôlé.

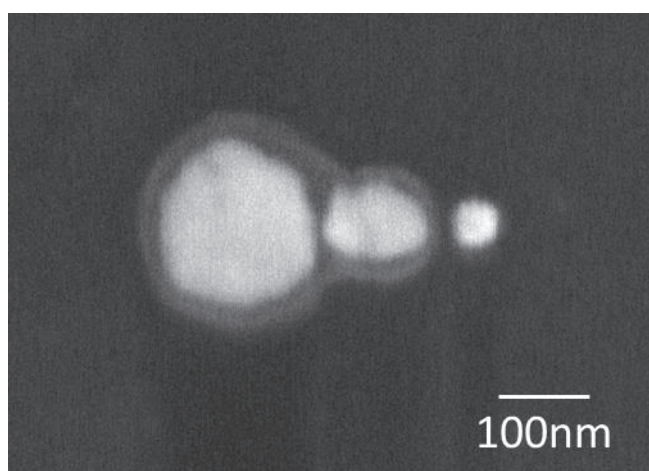


Figure 6.8 Image en microscopie électronique à balayage d'un trimère d'or asymétrique dont le diamètre des particules est respectivement de 200 nm, 100 nm et 50 nm pour un espacement bord à bord de 20 nm.

En traçant la distribution en intensité en fonction de la polarisation incidente, voir Figure 6.9, un maximum d'intensité est toujours présent, mais sa position par rapport à l'angle du faisceau exciteur est radicalement différent par rapport aux angles précédents. Le maximum d'émission SHG est en effet atteint pour 105° contrairement aux autres trimères et dimères qui avaient leur maximas à 15° environ.

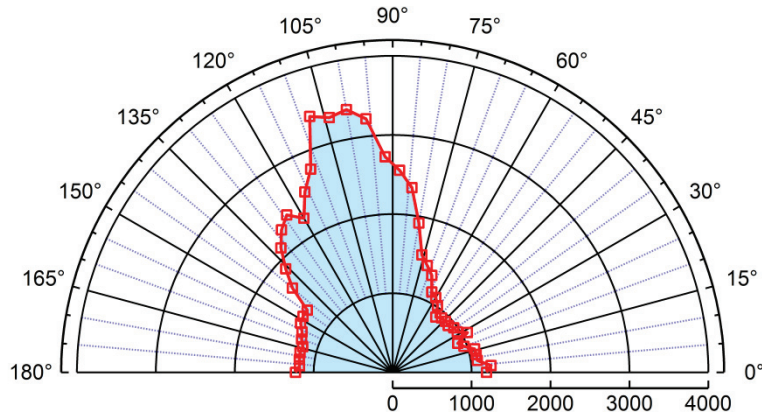


Figure 6.9 Réponse non linéaire en polarisation d'un trimère asymétrique. Les plots d'or sont d'un diamètre de respectivement 200 nm-100 nm-50 nm. L'espacement bord à bord est de 20 nm.

Cette distribution angulaire en polarisation est très intéressante et nécessitera un traitement et une analyse approfondie pour comprendre les phénomènes mis en jeu sur cette forte variation de l'angle du maximum d'émission et afin de remonter à l'origine électronique et la dynamique anharmonique des électrons au sein de ces nanostructures.

Des expériences sur des systèmes similaires ont été réalisées mais cette fois pour l'ordre cubique et on particulier sur les processus Kerr. Cependant, par manque de temps, ces derniers ne seront pas présentés dans ce manuscrit.

En conclusions, nous noterons qu'un jeu de données existe pour la réponse quadratique et cubique des ces structures plus complexes. Elles seront analysées dans un futur proche. Ces réponses permettront ainsi par la suite de mieux comprendre comment la réponse SHG se construit dans les métamatériaux tels que ceux proposés récemment et utilisant des nanostructures en forme de « T », « G » ou « L ».

Table des Figures

Figure 2.0 : Figure générale du dispositif complet de microscopie non linéaire. Les éléments en tirets signifient qu'ils peuvent être basculés afin de pouvoir utiliser ces éléments optiques ou non.....	22
Figure 2.1 : Schéma de principe du microscope confocal en rétro-réflexion. Les éléments en tirets signifient qu'ils peuvent être basculés afin de pouvoir utiliser ces éléments optiques ou non.	23
Figure 2.2 : Courbe de transmission et de réflexion du miroir dichroïque en lumière non polarisée. La courbe rouge correspond au pourcentage de l'intensité transmise (en direction de l'objectif du microscope) et la courbe bleue indique le pourcentage de l'intensité réfléchie (en direction du photomultiplicateur).....	24
Figure 2.3 : Spectre de la réponse SHG d'un cristal de BBO. Les points expérimentaux sont en bleu et l'ajustement gaussien en rouge.	27
Figure 2.4 : Intensité SHG générée par un cristal de quartz z-cut dont la réponse est collectée en fonction de la polarisation incidente. L'analyseur en sortie permet d'obtenir les polarisations H et V représentées ici respectivement en rouge et bleu.	29
Figure 2.5 : Intensité SHG générée par un cristal de quartz z-cut dont la réponse est collectée en fonction de la polarisation incidente après un filtrage moyen sur 10 points. L'analyseur en sortie permet d'obtenir les polarisations H et V représentées ici respectivement en rouge et bleu.	30
Figure 2.6 : Variation de la puissance mesurée par le mesureur de puissance enregistrant la puissance du faisceau laser après le miroir dichroïque, en faisant tourner la lame demi-onde située devant le cube.	31
Figure 2.7 : Fonction réciproque correspondant à la fonction présentée en Figure 2.6 permettant de définir l'angle de lame demi-onde pour une puissance incidente donnée.	32
Figure 2.8 : Schéma de principe du microscope optique en transmission	35
Figure 2.9 : (haut) Cartes dans le plan (x, y) des composantes E_x (gauche) et E_z (droite) dans le plan transverse à l'axe de propagation. (bas) Cartes dans le plan (x, z) des mêmes composantes E_x (gauche) et E_z (droite) le long de l'axe optique.	41
Figure 2.10 : Schéma de principe et coordonnées utilisés dans le régime des faisceaux très focalisés.	42
Figure 2.11 : Distribution dans le plan focal transverse (x, y) des composantes du champ E_x , E_y et E_z dans le régime des faisceaux très focalisés pour une polarisation incidente suivant l'axe E_x	44
Figure 2.12 : Carte de l'intensité totale du champ dans le plan focal transverse (x, y) du faisceau.	44
Figure 2.13 : Intensité du champ suivant les axes x et y en fonction de la profondeur z en échelle log.	45
Figure 3.0 : Schéma de principe d'un montage HRS standard. Une lame demi-onde est placée juste devant un filtre rouge et la cellule contenant l'échantillon, le signal est récolté sur un bras à 90° du faisceau incident. Un cube polariseur et une lame demi-onde placés en sortie permettent de sélectionner l'état de polarisation SHG, un filtre bleu permet de filtrer le faisceau fondamental du faisceau harmonique.	50
Figure 3.1 : Graphes polaires de la diffusion HRS polarisée V pour des nanoparticules d'or de diamètre 5 nm (gauche) et 80 nm (droite). La courbe bleue représente l'ajustement expérimental par l'équation (3-1).....	54
Figure 3.2 : Paramètre ζ_v pour des nanoparticules d'or en fonction du diamètre : (disques noirs) valeurs expérimentales provenant de la référence [25], (pointillés) ajustement par la relation (2-9).....	57

Figure 3.3 : Monochromaticité d'un mélange de nanoparticules sphériques de 80 nm de diamètre en présence de Tyrosine. La courbe rouge traduit la réponse théorique attendue sans interaction. La courbe bleue est ajustée sur les points expérimentaux. Les barres d'erreurs sont majoritairement confondues avec le point. La longueur d'onde incidente est $\lambda = 1025 \text{ nm}$ plaçant l'échantillon hors résonance plasmon.	58
Figure 3.4 : Image SHG d'une nanoparticule unique d'or de 150 nm de diamètre déposée sur un substrat de silice fondue dans le régime des faisceaux très focalisés. La polarisation incidente est indiquée par la flèche dans l'insert. L'ouverture numérique de l'objectif est $NA=1.25$. La puissance incidente est de 1.5 mW	65
Figure 3.5 : Spectre de la réponse SHG d'une nanoparticule unique d'or de 150 nm de diamètre illuminée par un laser de pompe femtoseconde à la longueur d'onde de 840 nm. Le fond plat traduit une absence de photoluminescence tandis que le comportement gaussien à une fréquence proche de la fréquence double de la pompe indique un pic SHG dont la largeur est due à la monochromaticité de l'onde.	67
Figure 3.6 : Profil de l'intensité SHG d'une nanoparticule unique d'or de 150 nm de diamètre présentée Figure 3.4. L'insert présente l'orientation des profils.....	67
Figure 3.7 : Image SHG d'une nanoparticule unique d'or de 150 nm de diamètre déposée sur un substrat de silice fondue. La puissance incidente est de 1.5 mW. La polarisation incidente dans le plan transverse est indiquée en insert.	68
Figure 3.8 : Image de l'intensité SHG pour une nanoparticule unique d'or de 80 nm de diamètre pour deux polarisations (droite) verticale, (gauche) horizontale.	69
Figure 3.9 : Profils de l'intensité SHG pour une nanoparticule d'or de 80 nm de diamètre. La courbe rouge est une coupe pour une polarisation incidente horizontale et la courbe bleue pour une polarisation verticale.	70
Figure 3.10 : Profils d'intensité SHG pour une nanoparticule unique de 80 nm de diamètre. La courbe rouge est une coupe pour une polarisation incidente verticale et la courbe bleue pour une polarisation horizontale.	71
Figure 3.11 : Imagerie de l'intensité SHG pour deux nanoparticules uniques de 80 nm de diamètre. La polarisation de champ incident est donnée en insert. L'image est contrastée pour privilégier les faibles valeurs d'intensités SHG.....	71
Figure 3.12 : Image de l'intensité SHG de deux nanoparticules uniques de 50 nm de diamètre. Les polarisations incidentes sont présentées dans l'encart avec les flèches.....	72
Figure 3.13 : Image de l'intensité SHG de deux nanoparticules de 50 nm de diamètre pour des angles de polarisation incidente variant de 36°	73
Figure 3.14 : Profil de l'intensité SHG pour une nanoparticule de 50 nm suivant deux directions croisées définies dans l'encart.	74
Figure 3.15 : Profil de l'intensité SHG d'une nanoparticule d'or de 50 nm de diamètre suivant deux directions croisées définies dans l'insert	75
Figure 3.16 : Schéma d'une microparticule Janus d'or possédant une calotte de platine d'épaisseur moyenne de 20 nm.....	82
Figure 3.17 Image en microscopie électronique à balayage de microparticules d'or déposées.....	82
Figure 3.18 : Image en réflexion en optique linéaire d'une microparticule d'or de 1.6 μm déposée sur un substrat de silice fondue. La puissance incidente est de 1mW.....	83
Figure 3.19 : Distribution de l'intensité SHG d'une microparticule d'or de 1.6 μm de diamètre déposé sur un substrat de silice fondue pour une focalisation à l'interface microparticule-substrat et pour trois polarisations incidentes représentées par les flèches dans les encarts. La puissance d'entrée est de 1 mW	84
Figure 3.20 : Profil horizontal de la distribution de l'intensité SHG d'une microparticule de 1.6 μm de diamètre déposée sur un substrat de silice fondue.....	85

Figure 3.21 Image en microscopie électronique à balayage d'une microparticule Janus de 1.6 μm . Les stries présentes sur la partie basse de la particule correspondent au platine qui se dégrade sous le faisceau d'électrons tandis que la partie lisse est de l'or.	86
Figure 3.22 : Image en réflexion en optique linéaire d'une particule Janus de 1.6 μm de diamètre. La puissance incidente est de 1 mW.	87
Figure 3.23 : Images de la distribution spatiale d'intensité SHG pour une microparticule Janus de diamètre 1.6 μm pour trois angles de la polarisation incidente. La puissance incidente est 1 mW.	88
Figure 3.24 : Spectre de l'intensité SHG d'une microparticule d'or et une microparticule Janus de diamètre 1.6 μm . La courbe en bleu représente le spectre de la microparticule d'or homogène tandis que la courbe en rouge représente la réponse de la microparticule Janus.....	89
Figure 3.25 : Image intégrée des distributions d'intensité SHG en fonction de l'angle de la polarisation incidente pour une microparticule d'or de 1.6 μm de diamètre et une microparticule Janus de 1.6 μm . La puissance incidente est de 1 mW pour les deux particules.	90
Figure 3.26 : Profils croisés de l'intensité SHG intégrée en polarisation pour une microparticule d'or nue de 1.6 μm de diamètre déposée sur un substrat de silice fondue.	91
Figure 3.27 : Profils de l'intensité SHG intégrée en polarisation pour une microparticule Janus de 1.6 μm déposée sur un substrat de silice fondue.	91
Figure 4.0 Schéma de principe d'une interaction à quatre ondes donnant lieu à un effet Kerr optique.....	100
Figure 4.1 : Schéma de principe d'une expérience Z-scan pour la mesure des indices optiques non linéaires.....	103
Figure 4.2 : Schéma de principe d'un montage expérimental de type P-scan pour une mesure des indices non linéaires.	104
Figure 4.3 Représentation du paramètre β en fonction de la durée d'impulsion du laser (figure adaptée de [26]). Les échelles des axes sont logarithmiques. Le nom des auteurs de ces mesures ainsi que les longueurs d'onde utilisées sont indiquées en encart.....	109
Figure 4.4 : Schéma de principe de construction de la matrice 3D des cartographies de la réponse non linéaire d'une nanoparticule d'or unique. La zone coloriée en jaune représente la réponse d'une nanoparticule unique convoluée par le faisceau laser de puissance grandissante et filtrée par un seuil en intensité fixe.....	111
Figure 4.5 : Image en réflexion à 840 nm d'une zone de l'échantillon contenant trois nanoparticules sphériques de 80 nm de diamètre pour une puissance incidente de 0.7 mW.	114
Figure 4.6 : Profil transverse de l'intensité réfléchi par une nanoparticule d'or sphérique de 80 nm de diamètre. La puissance est de 0.7 mW.....	115
Figure 4.7 : Cartographie linéaire $beff(x, y)$ de la zone présentée ci-dessus en Figure 4.5.	116
Figure 4.8 : Cartographie non linéaire cx, y de la zone présentée ci-dessus en Figure 4.5	117
Figure 4.9 : Intensité collectée en réflexion en fonction de la puissance incidente pour trois points indiqués par des cercles dans l'insert. Les couleurs correspondent aux couleurs du processus associé. Les marqueurs sont les points expérimentaux tandis que les courbes pleines représentent les ajustements par le polynôme d'ordre trois avec contrainte. Les cercles en tirets dans l'encart représentent les trois positions des profils dans l'image non linéaire. ..	118
Figure 4.10 : Réponse linéaire de nanoparticules uniques de 150 nm de diamètre déposées sur un substrat de silice fondue.	121
Figure 4.11 : Image du coefficient $beffx, y$ pour des nanoparticules d'or de 150 nm de diamètre déposées sur un substrat de silice fondue.	122
Figure 4.12 : Image du coefficient non linéaire cx, y pour des nanoparticules d'or de 150 nm de diamètre déposées sur un substrat de silice fondue.	123
Figure 4.13 : Réponse optique de nanoparticules d'or de 20 nm de diamètres déposées sur substrat de silice fondue.....	124

Figure 4.14 : Image du coefficient $beff_{x,y}$ pour des nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre déposées sur un substrat de silice fondue.	125
Figure 4.15 : Image du coefficient cx,y pour des nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre déposées sur un substrat de silice fondue.	126
Figure 4.16 : Intensité réfléchie en fonction de l'intensité incidente des deux particules d'or de 150nm de diamètres . Les couleurs noires, jaune et orange correspondent respectivement aux mesures de la zone de diminution d'intensité, de réfraction et du substrat. Les marqueurs en triangles correspondent à la particule du haut. Les marqueurs en carré à la particule du bas. L'encart donne la position des profils par rapport à l'image des effets non linéaire, Figure 4.12.	127
Figure 4.17 : Intensité réfléchie en fonction de l'intensité incidente pour trois nanoparticules uniques de 80 nm de diamètre : les marqueurs en carrés, triangles et ronds prennent respectivement la mesure des processus de la particule du haut, de la particule de gauche et de la particule de droite. Les couleurs correspondent aux différents processus : jaune réfraction non linéaire, noir absorption non linéaire et orange pour le substrat. Les cercles en tirets montrent la position des différents profils, voir Figure 4.12.	127
Figure 4.18 : Image de la réponse linéaire de nanocubes d'argent déposés sur un substrat de silice fondue. La puissance incidente est de 1 mW.	143
Figure 4.19 : Cartographie du coefficient linéaire $beff_{x,y}$ pour des nanocubes d'argent déposés sur un substrat de silice fondue.	144
Figure 4.20 : Profils du coefficient linéaire $beff_{x,y}$ pour un nanocube unique déposé sur un substrat de silice fondue. L'encart donne le détail des coupes horizontale et verticale.	145
Figure 4.21 : Cartographie du coefficient non linéaire cx,y pour des nanocubes d'argent déposés sur un substrat de silice fondue.	145
Figure 4.22 Profils du coefficient linéaire cx,y pour un nanocube unique déposé sur un substrat de silice fondue. L'encart donne une information sur l'orientation des profils des coupes	146
Figure 4.23 Graphique théorique de la bistabilité appliquée à de l'or. Les lettres ABCD représente le chemin réalisée par l'intensité en sortie pour une intensité de pompe augmentant sa puissance puis la diminuant.	150
Figure 5.0 : Image du réseau nanostructuré par microscopie électronique à balayage d'un réseau de plots d'or de 100 nm de diamètre et 2 μ m de distance lithographiés sur un substrat de silice fondue.	163
Figure 5.1 Image électronique d'un plot d'or de 100 nm de diamètre, la hauteur est de l'ordre de 50nm, pour un grossissement x100000.	163
Figure 5.2 : Image de l'intensité SHG d'un réseau de plots d'or de 100 nm de diamètre déposés sur un substrat de silice fondue. La polarisation incidente est définie dans l'encart par la double flèche.	164
Figure 5.3 : Image de l'intensité SHG totale d'un réseau de plots d'or de 100 nm de diamètre déposés sur un substrat de silice fondue.	165
Figure 5.4 : Fonction d'autocorrélation correspondant à l'image de l'intensité SHG obtenue expérimentalement, voir Figure 5.3.	166
Figure 5.5 : Profil horizontal de la fonction d'autocorrélation centrée en $y=0$. (Insert) zoom sur le pic central.	166
Figure 5.6 : Intensité SHG intégrée des nanoplots du réseau pour deux découpages arbitraires du réseau (gauche) 20x20 zones et (droite) 5x5 zones.	167
Figure 5.7 : Histogramme de l'intensité SHG intégrée pour un réseau de plots de 100 nm de diamètre.	168
Figure 5.8 : Distribution angulaire de l'intensité SHG intégrée de l'ensemble des nanostructures d'or du réseau SHG.	170
Figure 5.9 : Distribution angulaire peu marquée de l'intensité SHG des nanoplots uniques (chaque couleur correspond à un seul plot)	170

Figure 5.10 : Distribution angulaire fortement marquée de l'intensité SHG des nanoplots uniques (chaque couleur correspond à un seul plot).....	171
Figure 5.11 : Simulation de la réponse SHG d'un réseau de nanoplots de 100 nm de diamètre sous l'incidence d'un faisceau gaussien.....	173
Figure 5.12 : Fonction d'autocorrélation du réseau de nanoplots simulé sur la Figure 5.11.....	174
Figure 5.13 Imagerie SEM d'un réseau de plots d'or de 100 nm de diamètre et d'une périodicité de 350 nm	175
Figure 5.14 : Image SEM pour un grossissement de 10000 du réseau de nanoplots de 350nm de période.....	175
Figure 5.15 Profil horizontal de l'image SEM du réseau serré de nanoplots d'or. L'encart montre les propriétés structurales de celui-ci, c'est-à-dire périodicité et diamètre.	176
Figure 5.16 : Image de l'intensité SHG intégrée pour les différents angles de polarisation incidente d'un réseau serré de nanoplots. La puissance incidente est de 4 mW.	177
Figure 5.17 : Fonction d'autocorrélation de l'intensité SHG totale du réseau serré de nanoplots.	177
Figure 5.18 : Profil horizontal de l'intensité SHG intégrée d'un réseau serré de nanoplots de 200nm de large.	178
Figure 5.19 Fonction d'autocorrélation du profil d'intensité SHG intégrée d'une largeur de 200 nm. L'encart montre en détail les effets périodiques de cette fonction.	178
Figure 5.20 : Distribution angulaire de l'intensité SHG totale intégrée du réseau en fonction de l'angle de la polarisation incidente.....	179
Figure 5.21 : Image de l'intensité SHG intégrée sur des zones de 350 nm de côté	180
Figure 5.22 Distribution de la réponse SHG intégrée du réseau intégré. La courbe en tiret bleu est l'ajustement gaussien.....	181
Figure 5.23 : Distribution angulaire de l'intensité SHG intégrée pour trois zones de la matrice des intensités intégrées, en fonction de l'angle de la polarisation incidente. (haut) zone de très forte intensité, (bas) zone de faible intensité.	182
Figure 5.24 : Étape de sélection des pics d'intensité SHG par utilisation de masques.....	184
Figure 6.0 Image réalisée par microscopie électronique à balayage SEM d'un dimère de plot d'or de 80 nm de diamètre espacé de 20 nm, bord à bord	194
Figure 6.1 Distribution en intensité SHG d'un dimère symétrique de plot d'or par rapport à la polarisation du faisceau incident. L'espacement est de 20nm bord à bord. Le diamètre des plots et de 80nm.....	195
Figure 6.2 Image de microscopie électronique à balayage d'un dimère asymétrique de plots d'or de 80 nm et de 100 nm de diamètre. L'espacement est ici de 20 nm bord à bord.....	196
Figure 6.3 Distribution en intensité SHG du dimère asymétrique de plots d'or de 80 nm et 100 nm de diamètre en fonction de la polarisation incidente. L'espacement bord à bord est de 20 nm	196
Figure 6.4 Microscopie électronique à balayage permettant d'imager une nanostructure de trimère d'or dont les plots sont de 80 nm de diamètre et les distances bord à bord de 20 nm.....	198
Figure 6.5 Distribution polaire de la réponse SHG d'un trimère d'or aligné de 80 nm de diamètre et de 20 nm d'espacement bord à bord.	198
Figure 6.6 Image de microscopie électronique à balayage d'un trimère d'or dont le plot central est désaxé. Les plots font 80 nm de diamètre et les distances bord à bord sont de 20 nm. La particule centrale est décalée de 20 nm par rapport à l'axe d'orientation du trimère.	199
Figure 6.7 Distribution en intensité SHG d'un trimère de plot d'or de 80 nm de diamètre. Le plot du milieu est désaligné de 20 nm vers le haut.	200
Figure 6.8 Image en microscopie électronique à balayage d'un trimère d'or asymétrique dont le diamètre des particules est respectivement de 200 nm, 100 nm et 50 nm pour un espacement bord à bord de 20 nm.	201

Figure 6.9 Réponse non linéaire en polarisation d'un trimère asymétrique. Les plots d'or sont d'un diamètre de respectivement 200 nm-100 nm-50 nm. L'espacement bord à bord est de 20 nm.	202
--	------------

Table des Tableaux

Tableau 2.1 : Coefficients de l'ajustement (2-0) du spectre de l'intensité SHG pour un cristal de BBO montré en Figure 2.3.....	28
Tableau 2.2 : Coefficient de l'ajustement de la fonction réciproque correspondant aux données de la Figure 2.7.	33
Tableau 3.3 : Coefficient de l'ajustement par la fonction (3-1) de la figure HRS de diffusion pour des nanoparticules d'or de 5 nm de diamètre, voir Figure 3.1 (gauche).....	55
Tableau 3.4 : Coefficient de l'ajustement par la fonction (3-1) de la figure HRS de diffusion pour des nanoparticules d'or de 80 nm, voir Figure 3.1 (droite).....	55
Tableau 5.5 : Coefficient de l'ajustement (5-1) de l'histogramme des intensités SHG intégrées. ...	169
Tableau 5.6 : Coefficients de l'ajustement gaussien de la distribution de l'intensité SHG intégrée	181

